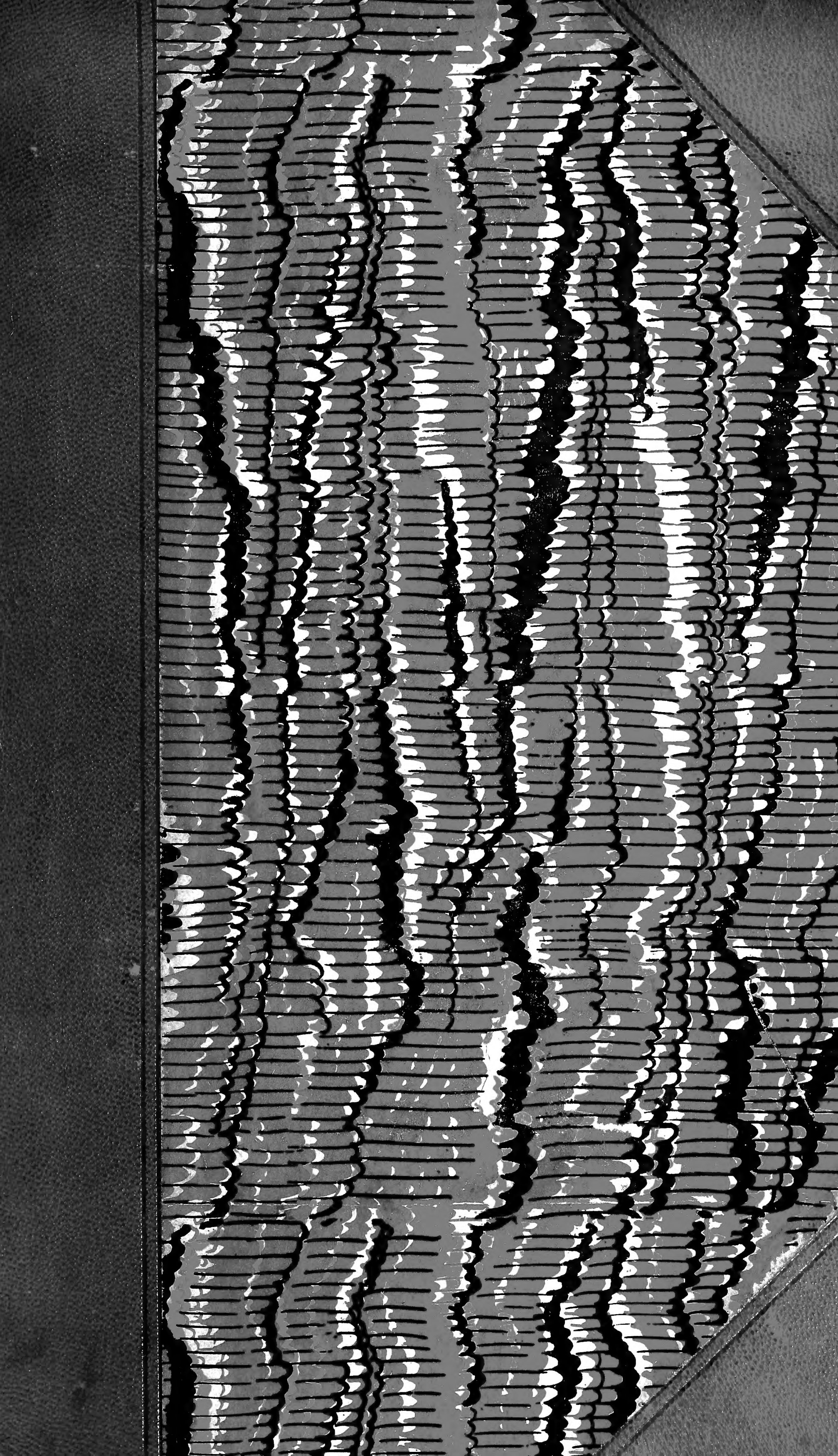
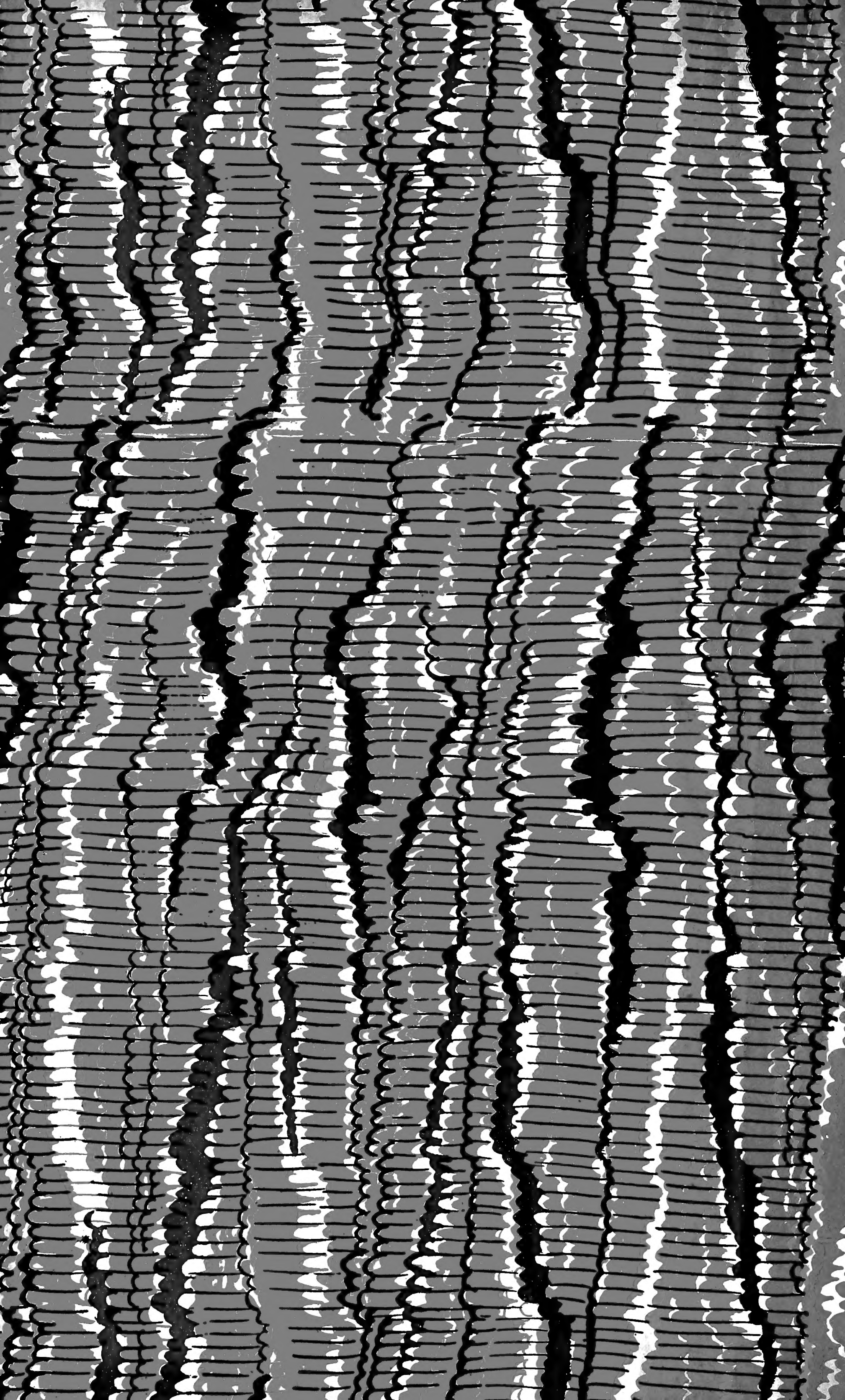
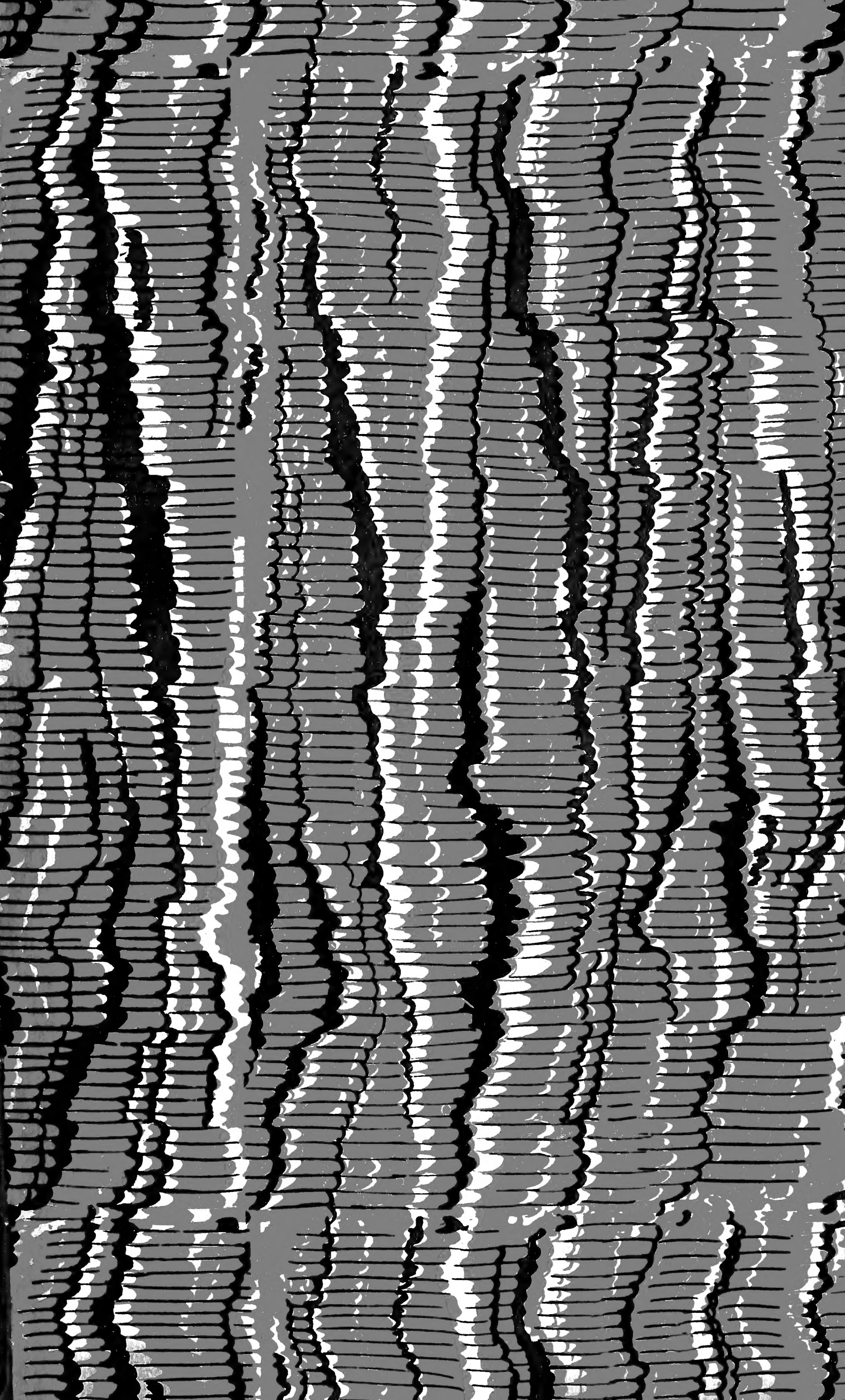






ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,

SECRÉTAIRE,

avec la collaboration des Membres de la Société.

SÉRIE II, TOME VI.

LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF.
1901.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES

EXACTES ET NATURELLES

SÉRIE II, TOME VI.

LIVRE JUBILAIRE

OFFERT À

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

PAR LES AMIS DE

J. BOSSCHA,

SECRÉTAIRE DE LA SOCIÉTÉ.

LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF
1901.

IMPR. JOH. ENSCHEDÉ ET FILS — HARLEM.

RECUEIL DE TRAVAUX

OFFERTS PAR LES AUTEURS

À

J. BOSSCHA

Secrétaire de la Société Hollandaise
des Sciences à Harlem

À L'OCCASION DE SON 70ME ANNIVERSAIRE

LE 18 NOVEMBRE 1901.



La Haye
Martinus Nijhoff
1901.

TABLE DES MATIÈRES.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

Sciences exactes et naturelles.

SUR LA FORME QUE PRENNENT LES ÉQUATIONS DU MOUVEMENT DES FLUIDES SI L'ON TIENT COMPTE DES FORCES CAPILLAIRES CAUSÉES PAR DES VARIATIONS DE DENSITÉ CONSIDÉRABLES MAIS CONTINUES ET SUR LA THÉORIE DE LA CAPILLARITÉ DANS L'HYPOTHÈSE D'UNE VARIATION CONTINUE DE LA DENSITÉ.

PAR

D. J. KORTEWEG.

Introduction.

§ 1. On sait que les équations du mouvement des fluides, dans la forme la plus complète qu'on leur a donnée, c. à. d. se rapportant à un fluide visqueux et compressible:

$$(1) \quad \begin{aligned} \rho \frac{du}{dt} &= X - \left(\frac{\partial p_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial p_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial p_{xz}}{\partial z}\right), \\ \rho \frac{dv}{dt} &= Y - \left(\frac{\partial p_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial p_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial p_{yz}}{\partial z}\right), \\ \rho \frac{dw}{dt} &= Z - \left(\frac{\partial p_{zx}}{\partial x} + \frac{\partial p_{zy}}{\partial y} + \frac{\partial p_{zz}}{\partial z}\right), \end{aligned}$$

$$(2) \quad \begin{aligned} p_{xx} &= p + (\mu - k)\,\theta - 2\mu \frac{\partial u}{\partial x}, \\ p_{yy} &= p + (\mu - k)\,\theta - 2\mu \frac{\partial v}{\partial y}, \\ p_{zz} &= p + (\mu - k)\,\theta - 2\mu \frac{\partial w}{\partial z}, \end{aligned} \qquad (3) \quad \begin{aligned} p_{yz} &= p_{zy} = -\mu\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right), \\ p_{zx} &= p_{xz} = -\mu\left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right), \\ p_{xy} &= p_{yx} = -\mu\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right), \end{aligned}$$

(4) $$\theta = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z},$$

ne contiennent ancun terme dépendant des différences de densité, c'est à dire des dérivées partielles $\frac{\partial \rho}{\partial x}, \frac{\partial \rho}{\partial y}, \frac{\partial \rho}{\partial z}, \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}$, etc.

Toutefois il est clair que des variations de densité doivent faire naître dans le fluide des forces de même nature, quoique beaucoup plus faibles, que les forces capillaires qui existent là où il y a une variation discontinue de la densité, par exemple à la surface de séparation de deux liquides différents.

Cette contradiction n'est toutefois qu' apparente. Elle provient de ce que les termes qui dépendent de ces variations, et que les considérations théoriques feraient prévoir, disparaissent en première approximation, et c'est de cette approximation que l'on se contente d'ordinaire.

Or, sans même parler de la possibilité que les forces en question causent des effets appréciables dans des circonstances où l'on doit s'attendre à des variations de densité considérables, comme dans le voisinage d'un cristal qui se dissout dans un liquide, [1]) ou dans le cas d'un fluide dont la température s'approche de la température critique, la détermination des termes qui doivent être introduits dans les équa-

---

[1]) M. J. Bosscha a notamment publié, dans les procès-verbaux du 30 septembre et du 25 novembre 1871 de l'Académie des Sciences d'Amsterdam, 1871/72, N⁰ 3 et 5, des observations sur l'écoulement très lent d'une solution saline dans l'eau ou dans une solution moins concentrée; elles lui semblaient trouver leur explication la plus naturelle dans l'existence de forces capillaires appréciables dans la couche intermédiaire entre les deux liquides, miscibles en toutes proportions.

MM. J. J. Thomson et H. F. Newall au contraire attribuent à d'autres causes les phénomènes semblables qu'ils ont observés. (Voir les pages 430 et 431 de leur article „On the formation of vortex rings by drops falling into liquids, and some allied phenomena", *Proc. Roy. Soc.* Vol. 39, 1885, p. 417).

Puisque la question ne nous semble pas épuisée, nous croyons utile de publier comme Appendice à cet article la traduction française de quelques extraits des procès-verbaux, cités plus haut, et d'une lettre inédite de M. Bosscha traitant du même sujet. Comme les conditions particulières, dans lesquelles ce volume des „Archives" se publie, nous ont empêché de demander à M. Bosscha la permission de publier ces extraits, nous les communiquons à son insu et sous notre propre responsabilité, espérant bien que M. Bosscha nous pardonnera cette indiscrétion.

tions (2), et (3) pour tenir compte des effets d'une variation de la densité, nous semble offrir un certain intérêt mathématique.

D'ailleurs, dans sa „Théorie thermodynamique de la capillarité dans l'hypothèse d'une variation continue de densité" (Archives Néerlandaises, T 28, 1894, pp. 121—209) M. VAN DER WAALS a rendu très probable, par des considérations théoriques d'une haute importance, l'hypothèse que la discontinuité qu'on observe à la surface de séparation d'un liquide et de sa vapeur n'est qu' apparente [1]), et qu' il y a là une couche de transition, très mince à la vérité, mais dont l'épaisseur dépasse de beaucoup, même dans les conditions ordinaires, le rayon de la sphère d'action des molécules, et peut même croître indéfiniment à mesure que l'on se rapproche de la température critique.

A ce point de vue on peut, comme M. VAN DER WAALS l'a fait, considérer le cas d'une couche capillaire très mince comme un cas limite, et nous ferons voir en effet que nos formules conduisent alors aux mêmes résultats, que la théorie classique de la capillarité.

§ 2. Dans la déduction des termes à introduire dans les équations (2) et (3) pour tenir compte des forces capillaires dues à des variations de densité, nous ne ferons usage que de considérations tout à fait générales. Là où nous aurons recours à la théorie cinétique des gaz, ce sera pour bien faire comprendre la signification de certains termes plutôt que pour motiver leur introduction. On peut même dire que la seule hypothèse physique dont nous aurons eu besoin est celle-ci: que l'influence, que les divers éléments de volume du fluide excercent sur les p_{xx}, p_{xy}, etc, d'un point donné, diminue très rapidement avec la distance.

De cette manière nous verrons que les expressions obtenues pour les termes capillaires contiennent tout au plus quatre coefficients, fonctions inconnues de la température et de la densité. Toute hypothèse plus spéciale pourrait faire connaître des relations entre ces coefficients et permettrait de préciser la nature de leur dépendance de la température

---

[1]) Déjà en 1871, à la fin de son article bien connu „Considerations on the abrupt change at boiling or condensing in reference to the continuity of the fluid state of matter" (*Proc. Roy. Soc.*, Vol. 20, 1872, p. 1—8), JAMES THOMSON posa la question „whether in an extremely thin lamina of gradual transition from a liquid to its own gas, at their visible face of demarcation, conditions may not exist in a stable state having a correspondence with the unstable conditions here theoretically conceived.

et de la densité, mais, dans l'article présent, nous nous abstiendrons de telles hypothèses.

Première inspection des termes possibles.

§ 3. Soit (fig. 1) dS un élément de surface situé dans le plan Z Ω H et se mouvant avec la vitesse locale du fluide au point Ω. Nous désignerons par $p_{xx}\, dS\, dt$, $p_{xy}\, dS\, dt$ et $p_{xz}\, dS\, dt$ les sommes totales des impulsions dans les directions positives des axes OX, OY, OZ, reçues dans le temps dt et à travers l'élément de surface dS par la masse fluide à la droite de cet élément,

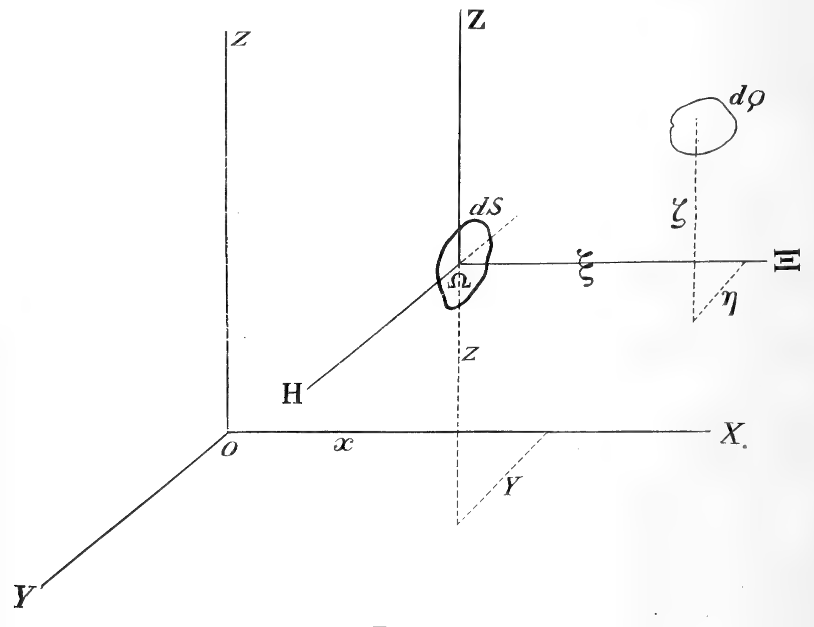


Fig. 1.

Ces impulsions ont trois origines différentes. Il y a en premier lieu les forces moléculaires excercées par les molécules à gauche de l'élément dS sur celles situées à droite. Nous les introduirons dans les expressions mentionnées toutes les fois que la droite de jonction des molécules traverse l'élément dS. [1])

[1]) Cette définition de l'attraction moléculaire exercée à travers un élément donné de surface dS paraît préférable à la définition usuelle, d'après la-

En second lieu il y a les quantités de mouvement des molécules traversant l'élément dS de gauche à droite; ces quantités de mouvement doivent être considérées comme autant d'impulsions reçues par la masse à la droite de dS; et en troisième lieu il y a les quantités de mouvement des molécules sortant par dS qui doivent être retranchées de la somme totale des impulsions reçues.

Conformément aux définitions de p_{xx}, p_{xy}, p_{xz} nous désignerons par $p\,dS\,dt$ l'impulsion, perpendiculaire à l'élément dS, que recevrait à travers de cet élément, dans le temps dt, la masse fluide à la droite de dS dans la supposition que tous les éléments de volume du fluide aient la même vitesse u, v, w, la même densité ρ et la même température τ, que l'élément placé en Ω.

§ 4. Soit maintenant dQ un élément de volume, situé dans le voisinage du point Ω et dont les vitesses soient exprimées par $u + \Delta u$, $v + \Delta v$, $w + \Delta w$, la densité par $\rho + \Delta \rho$ et la température par $\tau + \Delta \tau$. Cherchons la contribution que cet élément apportera aux grandeurs $p_{xx} - p$, p_{xy}, p_{xz}.

En *première* approximation cette contribution peut s'écrire, pour $p_{xx} - p$ par exemple: [1])

$$(5) \qquad \left(\alpha_1 . \Delta \rho + \alpha_2 . \Delta \tau + \alpha_3 . \Delta u + \alpha_4 . \Delta v + \alpha_5 . \Delta w\right) . dQ$$

ou bien

---

quelle l'attraction totale est décomposée dans les attractions subies par de petits cylindres droits ayant les éléments de surface pour bases. Pour s'en convaincre on n'a qu' à considérer le cas où la surface imaginaire, limitant une partie quelconque du fluide, présente des courbures considérables ou même des arêtes vives. On reconnaît aisément que dans ce cas notre définition rend encore parfaitement compte de l'attraction totale éprouvée par une telle partie du fluide, tandis que la méthode classique de la théorie de la capillarité est alors en défaut. Les deux définitions diffèrent d'ailleurs sensiblement. Pour un élément donné de surface, elles ne donnent des résultats identiques que dans des cas particuliers.

Un autre avantage de la définition mentionnée consiste dans le fait que le principe de l'égalité d'action et réaction est vérifiée pour les forces attribuées à chaque élément de surface en particulier, ce qui n' a pas lieu d'après l'autre définition dans le cas où la densité varie dans une direction parallèle à la surface de séparation.

[1]) Plusieurs des termes que nous écrirons ici et dans la suite de ce paragraphe pourraient être omis dès l'abord, mais, pour éviter des discussions qui seraient nécesssaires pour motiver leur omission, nous préférons les conserver jusqu' au moment où ils disparaîtront tous ensemble.

$$(6)\quad \left(\alpha_1 \left[\xi \frac{\partial \rho}{\partial x}\right] + \alpha_2 \left[\xi \frac{\partial \tau}{\partial x}\right] + \alpha_3 \left[\xi \frac{\partial u}{\partial x}\right] + \alpha_4 \left[\xi \frac{\partial v}{\partial x}\right] + \right.$$
$$\left. + \alpha_5 \left[\xi \frac{\partial w}{\partial x}\right]\right) dQ;$$

aux expressions placées entre crochets il faut ajouter les termes qui s'en déduiraient par la substitution de $y, z, x, \eta, \zeta, \xi$, à la place de $x, y, z, \xi, \eta, \zeta$, et les α's représentent des fonctions de ρ et de τ.

Pour passer ensuite à la *seconde* approximation, *mais seulement pour les variations de la densité,* que nous supposons plus considérables que les autres, nous devons remarquer d'abord que les termes qui en résulteront, proviendront de plusieurs causes différentes:

(1). On devra remplacer $\Delta\rho$ par $\left[\xi \frac{\partial \rho}{\partial x}\right] + \frac{1}{2}\left[\xi^2 \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}\right] + \left[\eta\zeta \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z}\right]$.

(2). Il est clair que les α's ne dépendent pas seulement de la densité au point Ω mais encore des densités au voisinage de ce point. Ainsi les molécules qui, partant de dQ, iront atteindre l'élément de surface dS, auront à se frayer un chemin à travers un milieu dont la densité moyenne surpasse, dans le cas de $\frac{\partial \rho}{\partial x}$ positif, la densité au point Ω.

(3). De plus les variations de la densité feront naître un champ de force moléculaire qui accélerera, ou, comme dans le cas de $\frac{\partial \rho}{\partial x}$ positif, retardera la marche de ces molécules, et changera les quantités de mouvement qu' elles transportent à travers dS.

(4). De même les attractions excercées à travers dS sur les molécules de l'élément dQ seront diminuées si les éléments du fluide à gauche de dS, d'où elles sortent, ont une densité moyenne plus petite que ρ, comme cela arrive dans le cas d'un $\frac{\partial \rho}{\partial x}$ positif.

Sans entrer ici plus avant dans les détails de ces causes (2—4) on peut présumer facilement que, pour autant qu' elles s'excercent sur le surplus de molécules en dQ provenant de $\Delta\rho$, leurs effets pourront être considérés comme proportionnels aux $\frac{\partial \rho}{\partial x}$, $\frac{\partial \rho}{\partial y}$ et $\frac{\partial \rho}{\partial z}$ et qu' on rendra compte de ces effets par l'adjonction à l'expression (6) de quelques termes proportionnels à $\left(\frac{\partial \rho}{\partial x}\right)^2$, $\left(\frac{\partial \rho}{\partial y}\right)^2$, $\left(\frac{\partial \rho}{\partial z}\right)^2$, $\frac{\partial \rho}{\partial y}\frac{\partial \rho}{\partial z}$, $\frac{\partial \rho}{\partial z}\frac{\partial \rho}{\partial x}$, $\frac{\partial \rho}{\partial x}\frac{\partial \rho}{\partial y}$ dont les coëffi-

cients seront encore des fonctions de ρ et τ; tandis que leur effet sur la masse totale ρdQ des molécules de l'élément dQ obligera d'ajouter encore des termes proportionnels à $\frac{\partial^2\rho}{\partial x^2}, \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2}$, etc. qu'on pourra réunir ensuite aux termes semblables, indiqués ici sous le numéro (1).

§ 5. Après avoir ajouté les termes en question à l'expression (6), on peut procéder à l'intégration, pour obtenir la valeur de $p_{xx}-p$. On doit étendre cette intégration à tous les éléments voisins de Ω; mais, comme par hypothèse l'influence de ces éléments diminue rapidement avec leur distance, une telle intégration ne diffère pas sensiblement d'une intégration jusqu' à l'infini, et il est clair qu'on obtient de cette manière pour $p_{xx}-p$ une expression de la forme:

$$(7)\ p_{xx}-p=\left[{}_1a_x\frac{\partial\rho}{\partial x}\right]+\left[{}_2a_x\frac{\partial\tau}{\partial x}\right]+\left[{}_3a_x\frac{\partial u}{\partial x}\right]+\left[{}_4a_x\frac{\partial v}{\partial x}\right]+$$
$$+\left[{}_5a_x\frac{\partial w}{\partial x}\right]+\left[{}_6a_x\left(\frac{\partial\rho}{\partial x}\right)^2\right]+\left[{}_7a_x\frac{\partial\rho}{\partial y}\frac{\partial\rho}{\partial z}\right]+$$
$$+\left[{}_8a_x\frac{\partial^2\rho}{\partial x^2}\right]+\left[{}_9a_x\frac{\partial^2\rho}{\partial y\,\partial z}\right],$$

où les coefficients sont des fonctions de ρ et de τ exclusivement.

De même ou trouve:

$$(8)\qquad p_{xy}=\left[{}_1b_x\frac{\partial\rho}{\partial x}\right]+\text{ etc.}$$

$$(9)\qquad p_{xz}=\left[{}_1c_x\frac{\partial\rho}{\partial x}\right]+\text{ etc.}$$

Simplifications introduites par la condition
que les résultats doivent être indépendants du choix des axes.
Inversion du sens positif des axes.

§ 6. Pour faire disparaître des équations (7), (8) et (9) un nombre considérable de termes il suffit de remarquer que les résultats obtenus ne peuvent pas dépendre du choix du sens positif des axes. Si donc, par exemple, on permute les directions positive et négative de l'axe des Y, on doit avoir: $p_{x'x'}-p=p_{xx}-p;\ p_{x'y'}=-p_{xy};\ p_{x'z'}=p_{xz}$ où l'on peut ramener les dérivées nouvelles (comme $\frac{\partial\rho}{\partial x'}, \frac{\partial u'}{\partial x'}$, etc.), entrant dans $p_{x'x'}, p_{x'y'}, p_{x'z'}$ aux dérivées anciennes (comme $\frac{\partial\rho}{\partial x}, \frac{\partial u}{\partial x}$, etc.), par les

substitutions $x' = x$, $y' = -y$, $z' = z$, $u' = u$, $v' = -v$, $w' = w$.

Par ce raisonnement on élimine de $p_{xx} - p$ et de p_{xz} tous les termes dont le signe change par la substitution indiquée et de p_{xy} les termes qui, au contraire, ne changent pas de signe par cette même substitution.

Un raisonnement analogue peut être appliqué dans le cas où l'on change le sens positif de l'axe des Z, mais à propos d'une telle inversion sur l'axe des X une autre considération doit intervenir, puisqu' il est évident qu' alors les $p_{x'x'} - p$, $p_{x'y'}$ et $p_{x'z'}$ ne se rapportent plus aux impulsions reçues par la partie du fluide à droite de l'élément de surface dS à travers cet élément; mais à celles reçues par la partie à gauche.

Toutefois le principe de l'égalité d'action et de réaction permets encore de conclure facilement aux égalités: $p_{x'x'} - p = p_{xx} - p$, $p_{x'y'} = -p_{xy}$, $p_{x'z'} = -p_{xz}$.

De cette manière on réduit les expressions (7), (8) et (9) aux suivantes:

$$(10) \quad p_{xx} - p = {}_3a_x \frac{\partial u}{\partial x} + {}_4a_y \frac{\partial v}{\partial y} + {}_5a_z \frac{\partial w}{\partial z} + {}_6a_x \left(\frac{\partial \rho}{\partial x}\right)^2 + {}_6a_y \left(\frac{\partial \rho}{\partial y}\right)^2$$
$$+ {}_6a_z \left(\frac{\partial \rho}{\partial z}\right)^2 + {}_8a_x \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + {}_8a_y \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + {}_8a_z \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2},$$

$$(11) \quad p_{xy} = {}_3b_y \frac{\partial u}{\partial y} + {}_4b_x \frac{\partial v}{\partial x} + {}_7b_z \frac{\partial \rho}{\partial x} \frac{\partial \rho}{\partial y} + {}_9b_z \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y},$$

$$(12) \quad p_{xz} = {}_3c_z \frac{\partial u}{\partial z} + {}_5c_x \frac{\partial w}{\partial x} + {}_7c_y \frac{\partial \rho}{\partial x} \frac{\partial \rho}{\partial z} + {}_9c_z \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z}.$$

L'inspection de ces expressions nous apprend qu'en effet, comme nous l'avons dit dans l'introduction, les termes du *premier* ordre qui dépendent des variations de la densité, et aussi ceux qui dépendent des variations de la température, ont disparu, et c'est pour cette cause qu'on peut négliger ces variations, sauf dans les cas où elles prennent des valeurs anormales. Ce n'est donc que dans ces derniers cas qu'on devra recourir aux termes capillaires.

§ 7. Remarquons dès maintenant que les équations (10), (11) et (12) se simplifient encore par la considération de leur symétrie obligatoire par rapport aux axes des Y et des Z, et par l'application des égalités bien connues dans l'hydrodynamique et dans la théorie de l'élasticité: $p_{xy} = p_{yx}$; $p_{yz} = p_{zy}$; $p_{zx} = p_{xz}$.

Posant ensuite:

$$(13)\quad \begin{aligned} &{}_4a_y = {}_5a_z = \mu - k;\ {}_3a_x = -\mu - k;\ {}_6a_y = {}_6a_z = \alpha;\\ &{}_6a_x = \alpha + \beta;\ {}_8a_y = {}_8a_z = -\gamma;\ {}_8a_x = -\gamma - \delta;\\ &{}_3b_y = {}_4b_x = {}_3c_z = {}_5c_z = \mu_1;\ {}_7b_z = {}_7c_z = \beta_1;\\ &{}_9b_z = {}_9c_z = -\delta_1 \end{aligned}$$

on obtient les deux équations suivantes, d'où les quatre autres peuvent être déduites par analogie:

$$(14)\quad p_{xx} - p = (\mu - k)\,\theta - 2\mu\frac{\partial u}{\partial x} + \alpha\left[\left(\frac{\partial\rho}{\partial x}\right)^2\right] + \beta\left(\frac{\partial\rho}{\partial x}\right)^2 - \gamma\left[\frac{\partial^2\rho}{\partial x^2}\right] - \delta\frac{\partial^2\rho}{\partial x^2},$$

$$(15)\quad p_{xy} = p_{yx} = \mu_1\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right) + \beta_1\frac{\partial\rho}{\partial x}\frac{\partial\rho}{\partial y} - \delta_1\frac{\partial^2\rho}{\partial x\,\partial y}.$$

Dans ces équations la notation des coefficients des termes qui se rapportent à la viscosité du fluide, est conforme à celle employée dans le § 1 de l'introduction; les coefficients des termes capillaires ont été choisis de telle manière que les attractions moléculaires y apportent des contributions positives. [1])

Changement de la direction des axes.

§ 8. Soit O, X' Y' Z' un système d'axes rectangulaires, dont les cosinus directeurs par rapport aux anciens axes soient indiqués par le tableau suivant:

	X'	Y'	Z'
X	l_1	l_2	l_3
Y	m_1	m_2	m_3
Z	n_1	n_2	n_3

[1]) Ainsi, par exemple, l'existence d'une dérivée $\frac{\partial\rho}{\partial x}$ entraine une *diminution*, proportionelle à $\left(\frac{\partial\rho}{\partial x}\right)^2$, de l'attraction excercée à travers dS par les éléments de volume à gauche de dS sur ceux situés à droite; mais cette diminution même se traduit, conformément à la définition de p_{xx} du § 3, par une contribution positive au terme $(\alpha + \beta)\left(\frac{\partial\rho}{\partial x}\right)^2$ de la formule (14).

Si nous considérons les forces exercées sur les faces d'un tétraèdre élémentaire limité par le trièdre Ω, Ξ H Z et par un plan perpendiculaire à l'axe OX', il faut nécessairement que les termes de l'ordre le plus bas, c'est à dire les termes du deuxième ordre par rapport aux dimensions linéaires du tétraèdre se détruisent, puisque la masse du tétraèdre lui-même n'est que du troisième ordre.

De cette manière on arrive facilement à l'équation:

$$(16) \qquad l_1 p_{xx} + m_1 p_{xy} + n_1 p_{xz} = l_1 p_{x'x'} + l_2 p_{x'y'} + l_3 p_{x'z'}$$

et les équations analogues.

Si l'on substitue dans cette équation les expressions (14) et (15) et les expressions analogues pour les nouveaux et pour les anciens axes, remarquant d'ailleurs que θ, $\left[\left(\frac{\partial\rho}{\partial x}\right)^2\right]$ et $\left[\frac{\partial^2\rho}{\partial x^2}\right]$, doivent être des invariants à cause de leur signification géométrique bien connue, elle prend la forme suivante:

$$(17) \qquad \begin{aligned} & -2\, l_1 \mu \frac{\partial u}{\partial x} + m_1 \mu_1 \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right) + n_1 \mu_1 \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}\right) + l_1 \beta \left(\frac{\partial\rho}{\partial x}\right)^2 + \\ & + m_1 \beta_1 \frac{\partial\rho}{\partial x} \cdot \frac{\partial\rho}{\partial y} + n_1 \beta_1 \frac{\partial\rho}{\partial x} \cdot \frac{\partial\rho}{\partial z} - l_1 \delta \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} - m_1 \delta_1 \frac{\partial^2\rho}{\partial x \partial y} - n_1 \delta_1 \frac{\partial^2\rho}{\partial x \partial z} = \\ & = -2 l_1 \mu \frac{\partial u'}{\partial x'} + l_2 \mu_1 \left(\frac{\partial u'}{\partial y'} + \frac{\partial v'}{\partial x'}\right) + l_3 \mu_1 \left(\frac{\partial u'}{\partial z'} + \frac{\partial w'}{\partial x'}\right) + l_1 \beta \left(\frac{\partial\rho}{\partial x'}\right)^2 + \\ & + l_2 \beta_1 \frac{\partial\rho}{\partial x'} \frac{\partial\rho}{\partial y'} + l_3 \beta_1 \frac{\partial\rho}{\partial x'} \frac{\partial\rho}{\partial z'} - l_1 \delta \frac{\partial^2\rho}{\partial x'^2} - l_2 \delta_1 \frac{\partial^2\rho}{\partial x' \partial y'} - l_3 \delta_1 \frac{\partial^2\rho}{\partial x' \partial z'}. \end{aligned}$$

Exprimant alors les nouvelles dérivées partielles $\frac{\partial u'}{\partial x'}$, etc. au moyen des anciennes et substituant dans la formule (17) les valeurs obtenues, comme par exemple:

$$\frac{\partial \rho}{\partial x'} = l_1 \frac{\partial \rho}{\partial x} + m_1 \frac{\partial \rho}{\partial y} + n_1 \frac{\partial \rho}{\partial z},$$

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial x'^2} = l^2{}_1 \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + m^2{}_1 \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + n^2{}_1 \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} + 2 m_1 n_1 \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} +$$

$$+ 2 n_1 l_1 \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial n} + 2 l_1 m_1 \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y},$$

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial x' \partial y'} = l_1 l_2 \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + m_1 m_2 \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + n_1 n_2 \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} + \left(m_1 n_2 + m_2 n_1\right) \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z}$$

(18) $$+ \left(n_1 l_2 + n_2 l_1\right) \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial x} + \left(l_1 m_2 + l_2 m_1\right) \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y},$$

$$\frac{\partial u'}{\partial x'} = l^2{}_1 \frac{\partial u}{\partial x} + m^2{}_1 \frac{\partial v}{\partial y} + n^2{}_1 \frac{\partial w}{\partial z} + m_1 n_1 \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right) +$$

$$+ n_1 l_1 \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right) + l_1 m_1 \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right),$$

$$\frac{\partial u'}{\partial y'} = l_1 l_2 \frac{\partial u}{\partial x} + m_1 m_2 \frac{\partial v}{\partial y} + n_1 n_2 \frac{\partial w}{\partial z} + m_1 n_2 \frac{\partial v}{\partial z} + n_1 m_2 \frac{\partial w}{\partial y} +$$

$$+ n_1 l_2 \frac{\partial w}{\partial x} + l_1 n_2 \frac{\partial u}{\partial z} + l_1 m_2 \frac{\partial u}{\partial y} + m_1 l_2 \frac{\partial v}{\partial x},$$

on est conduit, par l'égalisation des coefficiënts des termes correspondants des deux côtés de l'équation, aux conditions suivantes:

(19) $$\mu_1 = -\mu; \quad \beta_1 = \beta; \quad \delta_1 = \delta.$$

Ainsi par exemple, l'égalité des coefficiënts de $\frac{\partial u}{\partial x}$ exige:

$$-2 l_1 \mu = -2 l_1{}^3 \mu + l_1 l_2{}^2 \mu_1 + l_1 l_2{}^2 \mu_1 + l_1 l_3{}^2 \mu_1 + l_1 l_3{}^2 \mu_1,$$

ou bien:

$$-2 l_1 (l_2{}^2 + l_3{}^2)(\mu + \mu_1) = 0.$$

De même la condition $\beta_1 = \beta$ résulte de l'égalisation des coefficients de $\left(\frac{\partial \rho}{\partial x}\right)^2$, et cette autre: $\delta_1 = \delta$ de l'égalisation des coefficients de $\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}$.

Forme définitive que prennent les équations de mouvement d'un fluide visqueux et compressible si l'on tient compte des forces capillaires. Cas d'une dissolution dans un liquide incompressible de concentration variable ou d'un mélange de deux liquides en proportions variables.

§ 9. D'après ce qui précède les coefficients capillaires se réduisent à quatre, α, β, γ, δ, entre lesquels on pourra établir des relations plus ou moins probables, mais non sans introduire de nouvelles hypothèses.

Les équations de mouvement d'un fluide visqueux et compressible s'obtiennent donc dans leur forme la plus complète en combinant les équations (1) de l'introduction avec les équations suivantes:

$$
\begin{aligned}
p_{xx} &= p + (\mu - k)\theta - 2\mu\frac{\partial u}{\partial x} + \alpha\left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial x}\right)^2\right] + \beta\left(\frac{\partial \rho}{\partial x}\right)^2 - \\
&\quad - \gamma\left[\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}\right] - \delta\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} \qquad (20)\\
p_{xy} &= p_{yx} = -\mu\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right) + \beta\frac{\partial \rho}{\partial x}\frac{\partial \rho}{\partial y} - \delta\frac{\partial^2 \rho}{\partial x\,\partial y}
\end{aligned}
$$

et les quatre équations analogues.

Dans le cas d'un liquide incompressible dans la composition duquel entre un seul élément variable, on pourrait conserver à la rigueur les mêmes formules, puisqu'en général la densité ρ dépendra de la concentration locale de l'élément variable; mais d'ordinaire il sera préférable de remplacer, dans les équations (20), le ρ par la concentration σ, tout en conservant le ρ dans les équations (1), où il exprime alors la densité locale du mélange et pourra souvent être considéré comme une fonction linéaire de σ, quelquefois même comme une constante.

Remarquons encore que, dans le cas d'un mélange *compressible* de deux matières différentes, les équations (20) ne suffisent plus. Elles devraient alors être remplacées par d'autres d'une complication bien plus grande encore.

Interprétation géométrique des termes capillaires.

§ 10. Soient (fig. 2) $\Omega\ L_1$ et $\Omega\ M_1$ des lignes de courbure d'une surface d'égale densité $L_1\ \Omega\ M_1\ L_1$; $\Omega\ N_1$ une trajectoire orthogonale du système formé par ces surfaces; $\Omega\ L$, $\Omega\ M$ et $\Omega\ N$ des tangentes aux courbes $\Omega\ L_1$, $\Omega\ M_1$ et $\Omega\ N_1$; $\Omega\ S$ la direction de la normale principale de la courbe $\Omega\ N_1$.

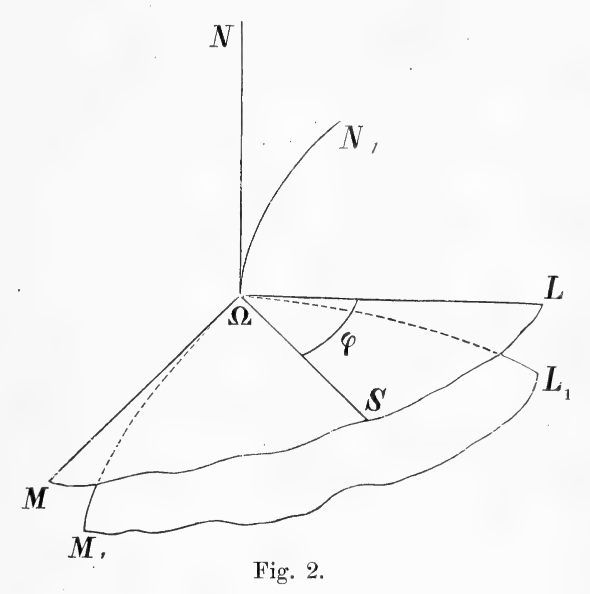


Fig. 2.

Si nous désignons alors par R_l et R_m les rayons de courbure principaux de la surface $M_1\ \Omega\ L_1$, l'équation de cette surface peut s'écrire, par rapport au système d'axes rectangulaires $\Omega, L\ M\ N,$:

$$(21) \qquad n = -\frac{l^2}{2\,R_l} - \frac{m^2}{2\,R_m} + \ldots.$$

D'un autre côté on a sur la surface partout $\rho = \rho_\Omega$, de sorte qu'en développant ρ comme fonction de l, m et n par la série de Maclaurin:

$$(22) \qquad \begin{aligned} &\left(\frac{\partial\rho}{\partial l}\right)_\Omega l + \left(\frac{\partial\rho}{\partial m}\right)_\Omega m + \left(\frac{\partial\rho}{\partial n}\right)_\Omega n \\ &+ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\rho}{\partial l^2}\right)_\Omega l^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\rho}{\partial m^2}\right)_\Omega m^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\rho}{\partial n^2}\right)_\Omega n^2 + \\ &+ \left(\frac{\partial^2\rho}{\partial m\,\partial n}\right)_\Omega mn + \left(\frac{\partial^2\rho}{\partial n\,\partial l}\right) nl + \left(\frac{\partial^2\rho}{\partial l\,\partial m}\right) lm + \ldots\ldots = 0. \end{aligned}$$

Or, la substitution dans (22) de la valeur de n, donnée par l'équation (21) devant conduire à une identité, on trouve facilement:

$$(23)\quad \left(\frac{\partial\rho}{\partial l}\right)_\Omega = 0;\ \left(\frac{\partial\rho}{\partial m}\right)_\Omega = 0;\ \left(\frac{\partial^2\rho}{\partial l^2}\right)_\Omega = \frac{1}{R_l}\left(\frac{\partial\rho}{\partial n}\right)_\Omega;$$
$$\left(\frac{\partial^2\rho}{\partial m^2}\right)_\Omega = \frac{1}{R_m}\left(\frac{\partial\rho}{\partial n}\right)_\Omega;\ \left(\frac{\partial^2\rho}{\partial l\,\partial m}\right)_\Omega = 0.$$

Pour trouver des expressions analogues pour $\left(\frac{\partial^2\rho}{\partial l\,\partial n}\right)_\Omega$ et $\left(\frac{\partial^2\rho}{\partial m\,\partial n}\right)_\Omega$, nous introduisons le rayon de courbure R_n de la courbe ΩN_1, et l'angle $\Phi = L\Omega S$ que la normale principale [1]) de cette courbe forme avec l'axe ΩL.

En remarquant alors que les cosinus directeurs de la tangente de la courbe ΩN_1 sont proportionnels, en chaque point de la courbe, aux dérivées partielles: $\frac{\partial\rho}{\partial l}, \frac{\partial\rho}{\partial m}, \frac{\partial\rho}{\partial n}$ les formules connues de l'analyse infinitésimale nous donnent:

$$(24)\quad \left(\frac{\partial^2\rho}{\partial n\,\partial l}\right)_\Omega = \frac{\cos\Phi}{R_n}\cdot\left(\frac{\partial\rho}{\partial n}\right)_\Omega;\quad \left(\frac{\partial^2\rho}{\partial n\,\partial m}\right)_\Omega = \frac{\sin\Phi}{R_n}\cdot\left(\frac{\partial\rho}{\partial n}\right)_\Omega.$$

Si maintenant nous appliquons les formules (20) au nouveau système d'axes, tout en remplaçant, autant que possible, les dérivées par les expressions (23) et (24), nous arrivons, en négligeant les termes dus à la viscosité, aux formules suivantes, valables pour tous les points du fluide, puisque chaque point peut être considéré comme appartenant à une trajectoire orthogonale quelconque:

$$p_{nn} = p + (\alpha+\beta)\left(\frac{\partial\rho}{\partial n}\right)^2 - \gamma\left[\frac{\partial^2\rho}{\partial n^2} + \left(\frac{1}{R_l}+\frac{1}{R_m}\right)\frac{\partial\rho}{\partial n}\right] - \delta\frac{\partial^2\rho}{\partial n^2},$$

---

[1]) La droite ΩS, qui représente la normale principale de ΩN_1, possède encore une autre propriété remarquable. Elle indique notamment pour le plan $M\Omega L$, la direction dans la quelle la distance $\Delta\rho : \frac{\partial\rho}{\partial n}$ entre deux surfaces consécutives d'égale densité diminue le plus rapidement. Cette propriété se démontre facilement au moyen des formules (24); mais on peut la considérer encore comme une conséquence immédiate de l'arrangement géométrique des surfaces d'égale densité, tel qu'il découle nécessairement de la forme courbée de leur trajectoire orthogonale ΩN_1.

$$(25)\quad p_{ll}=p+\alpha\left(\frac{\partial\rho}{\partial n}\right)^2-\gamma\left[\frac{\partial^2\rho}{\partial n^2}+\left(\frac{1}{R_l}+\frac{1}{R_m}\right)\frac{\partial\rho}{\partial n}\right]-\frac{\delta}{R_l}\frac{\partial\rho}{\partial n},$$

$$p_{mm}=p+\alpha\left(\frac{\partial\rho}{\partial n}\right)^2-\gamma\left[\frac{\partial^2\rho}{\partial n^2}+\left(\frac{1}{R_l}+\frac{1}{R_m}\right)\frac{\partial\rho}{\partial n}\right]-\frac{\delta}{R_m}\frac{\partial\rho}{\partial n},$$

$$(26)\quad \begin{aligned} p_{lm}&=p_{ml}=0,\\ p_{nl}&=p_{ln}=-\frac{\delta\cos\phi}{R_n}\cdot\frac{\partial\rho}{\partial n},\\ p_{nm}&=p_{mn}=-\frac{\delta\sin\phi}{R_n}\cdot\frac{\partial\rho}{\partial n}.\end{aligned}$$

On peut introduire encore dans ces formules, avec quelque avantage, l'expression:

$$(27)\quad P=\frac{1}{3}\left(p_{nn}+p_{ll}+p_{mm}\right)=p+\left(\alpha+\frac{1}{3}\beta\right)\left(\frac{\partial\rho}{\partial n}\right)^2-$$

$$-\left(\gamma+\frac{1}{3}\delta\right)\left[\frac{\partial^2\rho}{\partial n^2}+\left(\frac{1}{R_l}+\frac{1}{R_m}\right)\frac{\partial\rho}{\partial n}\right],$$

qui représente ce qu'on pourrait appeler la pression moyenne au point donné.

D'ailleurs elles se simplifient pour des arrangements spéciaux des surfaces d'égale densité, parmi lesquels nous signalons les cas où elles forment des sphères concentriques, des plans parallèles et des plans passant par une même droite, située au dehors du fluide.

§ 11. Ajoutons encore que, pour rendre complète l'indépendance des formules (25)—(27) de l'emploi d'un système particulier d'axes, on peut remplacer les dérivées $\frac{\partial\rho}{\partial n}$ et $\frac{\partial^2\rho}{\partial n^2}$ par les dérivées $\frac{\partial\rho}{\partial\nu}$, $\frac{\partial^2\rho}{\partial\nu^2}$ prises le long de l'arc $\Omega N_1=\nu$.

On a en effet:

$$(28)\quad \frac{\partial\rho}{\partial\nu}=\frac{\partial\rho}{\partial n}\frac{\partial n}{\partial\nu}+\frac{\partial\rho}{\partial l}\frac{\partial l}{\partial\nu}+\frac{\partial\rho}{\partial m}\frac{\partial m}{\partial\nu}$$

$$\frac{\partial^2\rho}{\partial\nu^2}=\frac{\partial^2\rho}{\partial n^2}\left(\frac{\partial n}{\partial\nu}\right)^2+\frac{\partial^2\rho}{\partial l^2}\left(\frac{\partial l}{\partial\nu}\right)^2+\frac{\partial^2\rho}{\partial m^2}\left(\frac{\partial m}{\partial\nu}\right)^2+2\frac{\partial^2\rho}{\partial l\partial m}\left(\frac{\partial l}{\partial\nu}\right)\left(\frac{\partial m}{\partial\nu}\right)+$$

$$(29)\quad +2\frac{\partial^2\rho}{\partial n\partial l}\left(\frac{\partial n}{\partial\nu}\right)\left(\frac{\partial l}{\partial\nu}\right)+2\frac{\partial^2\rho}{\partial n\partial m}\left(\frac{\partial n}{\partial\nu}\right)\left(\frac{\partial m}{\partial\nu}\right)+\frac{\partial\rho}{\partial n}\cdot\frac{\partial^2 n}{\partial\nu^2}+$$

$$+\frac{\partial\rho}{\partial l}\cdot\frac{\partial^2 l}{\partial\nu^2}+\frac{\partial\rho}{\partial m}\cdot\frac{\partial^2 m}{\partial\nu^2}$$

mais, pour le point Ω, tous les termes des seconds membres de ces équations disparaissent à l'exception des premiers, par suite des relations:

$$(30) \quad l = \frac{\nu^2}{2R_n} \cos \Phi + \ldots ; \; m = \frac{\nu^2}{2R_m} \sin \Phi + \ldots ; \; n = \nu - \frac{1}{6} \frac{\nu^3}{R_n^2} + \ldots$$

et des formules (23).

Équilibre capillaire. Cas des couches horizontales d'égale densité.

§ 12. En traitant de l'équilibre capillaire nous aurons à distinguer plusieurs cas.

Commençons par le cas d'un fluide compressible. Alors l'équilibre capillaire exigera:

$$(31) \quad \begin{aligned} \frac{\partial p_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial p_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial p_{xz}}{\partial z} &= X \\ \frac{\partial p_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial p_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial p_{yz}}{\partial z} &= Y \\ \frac{\partial p_{zx}}{\partial x} + \frac{\partial p_{zy}}{\partial y} + \frac{\partial p_{zz}}{\partial z} &= Z \end{aligned}$$

Ces équations (31) devront d'ailleurs être combinées avec l'équation d'état du fluide

$$(32) \quad p = f(\rho, \tau)$$

et avec les équations (20) où l'on posera $u = v = w = 0$.

Nous laissons de côté pour le moment le fait que le nombre de ces équations est en excès sur celui des fonctions à déterminer, pour remarquer seulement qu'elles sont suffisantes pour déterminer dans un cas donné, à l'aide des conditions limites (aux parois du vase p. e.), pour une température et une quantité de fluide donnée, la distribution de la densité, considérée comme fonction des x, y, z.

Prenons pour exemple le cas de la distribution du fluide, sous l'influence de la gravité, par couches horizontales d'égale densité,

Alors les trois équations (31) se réduisent à la seule:

$$(33) \quad \frac{dp_{zz}}{dz} = -g,$$

ou bien,

$$(34) \qquad p_{zz} = p + (\alpha + \beta) \left(\frac{d\rho}{dz}\right)^2 - (\gamma + \delta) \frac{d^2\rho}{dz^2} = C - g\rho\, dz,$$

qui pourra servir avec l'équation d'état à déterminer la variation de la densité avec la hauteur, du moment où l'on connaîtra $\alpha + \beta$ et $\gamma + \delta$ comme fonctions de ρ.

Toutefois quelque simples que ces considérations puissent sembler, nous ne voulons pas dissimuler les difficultés qui se présentent lorsque le fluide, au dessous de la température critique, se scinde en deux phases différentes (vapeur et liquide), séparées par une couche de transition plus ou moins mince.

Dans ce cas encore la formule (34) fera connaître, même pour la couche intermédiaire, la variation de la densité; du moins si on la combine avec une équation d'état, comme celle de M. VAN DER WAALS:

$$(35) \qquad p = \frac{R\rho\tau}{1 - b\rho} - a\rho^2,$$

qui puisse fournir une valeur définie pour p pour chaque valeur de ρ, même pour celles qui caractérisent une phase instable à l'état homogène, valeurs qui se trouvent à l'état d'équilibre dans la couche de transition.

On ne devra toutefois pas oublier qu'on introduit de cette manière l'hypothèse que, dans ces états aussi, les p_{xx}, p_{yy}, p_{zz} ne diffèrent pas trop considérablement, ni entre elles, ni d'avec la pression p fournie par l'équation (35); mais, si l'on songe que dans les couches où ces états se présentent l'écart des forces moléculaires ou de la distribution des vitesses moléculaires, de ce qu'elles seraient dans la phase homogène instable correspondante, devra être assez grand pour *stabiliser*, pour ainsi dire, ces états, on aura quelque difficulté à accepter une telle hypothèse.

Quoiqu'il en soit, la formule obtenue par M. VAN DER WAALS, à la p. 147 de sa „Théorie thermodynamique de la capillarité", au moyen du principe thermodynamique d'équilibre et des hypothèses accessoires dont il fait usage;

$$(36) \qquad p_1 = p - c \left\{ \rho \frac{\partial^2\rho}{\partial h^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\rho}{\partial h}\right)^2 \right\}$$

est conforme à notre formule (34), dont elle constitue un cas particulier.

§ 13. Supposons en second lieu qu'on ait affaire à deux liquides miscibles en toutes proportions, ou bien, à une solution à concentration variable. Dans ce cas il ne peut être question d'un équilibre proprement dit, avant que par la diffusion la concentration soit devenue partout égale dans le liquide. Toutefois, en considérant la diffusion comme un processus très lent, on pourrait avoir affaire à des équilibres provisoires, où les équations (31) et (20) se trouveraient satisfaites momentanément [1]). Dans ces équilibres, toutes les distributions possibles de la concentration, satisfaisant à ces équations, pourraient à la rigueur se présenter, puisque une distribution à un moment donné dépend de la distribution initiale et des lois de la diffusion.

§ 14 Dans le cas de deux liquides miscibles partiellement, deux phases différentes pourront se constituer, séparées par une couche de transition; mais alors, contrairement à ce qui arrive pour le cas d'un seul fluide compressible, les formules (31) et, pour le cas de couches horizontales, la formule (34) ne pourront suffire en aucune manière à déterminer, dans l'état d'équilibre capillaire, la variation de la densité dans cette couche intermédiaire, mais elles sont applicables du moment que l'on considère cette variation comme donnée.

Couches sphériques concentriques.

§ 15. Dans ce cas on a $R_l = R_m = R$; $R_n = \infty$ et les équations (25) et (26) se simplifient comme suit:

$$(37) \quad p_{nn} = p + (\alpha + \beta)\left(\frac{\partial \rho}{\partial R}\right)^2 - \gamma\left[\frac{\partial^2 \rho}{\partial R^2} + \frac{2}{R}\frac{\partial \rho}{\partial R}\right] - \delta\,\frac{\partial^2 \rho}{\partial R^2}$$

$$(38) \quad p_{ll} = p_{mm} = p + \alpha\left(\frac{\partial \rho}{\partial R}\right)^2 - \gamma\left[\frac{\partial^2 \rho}{\partial R^2} + \frac{2}{R}\frac{\partial \rho}{\partial R}\right] - \frac{\delta}{R}\cdot\frac{\partial \rho}{\partial R}$$

$$(39) \quad p_{lm} = p_{ml} = p_{nl} = p_{ln} = p_{nm} = p_{mn} = 0.$$

Quant aux conditions (31) d'équilibre capillaire, elles se réduisent aux suivantes, si nous désignons par L, M, N les composantes de la force extérieure par unité de volume dans les directions des axes de la fig. 2:

---

[1]) C'est à dire en remplaçant dans les formules (20), où l'on doit supposer $u = v = w = 0$, la densité ρ par la concentration σ.

$$(40)\quad L=0;\quad M=0;\quad \frac{2}{R}\left(p_{nn}-p_{ll}\right)+\frac{dp_{nn}}{dR}-N=0.$$

La troisième équation peut être obtenue facilement par la considération de l'équilibre d'un petit tronc de cône de révolution, situé entre deux surfaces sphériques successives.

Par la substitution des expressions (37) et (38) dans cette troisième équation on obtient:

$$(41)\quad \begin{aligned}\frac{dp_{nn}}{dR}&=N-\frac{2\beta}{R}\left(\frac{d\rho}{dR}\right)^2+\frac{2\delta}{R}\cdot\frac{d^2\rho}{dR^2}-\frac{2\delta}{R^2}\cdot\frac{d\rho}{dR}=\\&=N-\frac{2\beta}{R}\left(\frac{d\rho}{dR}\right)^2+\frac{d\left[\frac{2\delta}{R}\cdot\frac{d\rho}{dR}\right]}{dR}-\frac{2\frac{d\delta}{d\rho}}{R}\cdot\left(\frac{d\rho}{dR}\right)^2\end{aligned}$$

d'où l'on déduit par l'intégration entre deux rayons R_1 et R_2:

$$(42)\quad \begin{aligned}\left(p_{nn}\right)_{R_2}-\left(p_{nn}\right)_{R_1}&=\int_{R_1}^{R_2}N\,dR+\left[\frac{2\delta}{R}\cdot\frac{d\rho}{dR}\right]_{R_2}-\left[\frac{2\delta}{R}\cdot\frac{d\rho}{dR}\right]_{R_1}-\\&\quad-2\int\frac{\left(\beta+\frac{d\delta}{d\rho}\right)}{R}\left(\frac{d\rho}{dR}\right)^2dR\end{aligned}$$

Pour le cas d'une couche de transition très mince entre deux phases homogènes, on peut négliger les forces extérieures et on trouve donc:

$$(43)\quad p_2-p_1=-\frac{2}{R}\int\left(\beta+\frac{d\delta}{d\rho}\right)\left(\frac{\partial\rho}{dR}\right)^2dR$$

où p_2 représente la pression au dehors et p_1 celle au dedans de la sphère limitée par la couche de transition; résultat conforme à celui de la théorie classique.

Cas général. Variation de la pression p_{nn} le long d'une trajectoire orthogonale des surfaces d'égale densité.

§ 16. Dans ce chapitre nous allons transformer l'équation:

$$(44)\quad \frac{\partial p_{nn}}{\partial n}+\frac{\partial p_{nl}}{\partial l}+\frac{\partial p_{nm}}{\partial m}=N,$$

que l'on obtient en appliquant l'une des formules (31) au système d'axes de la figure (2).

Pour commencer nous déduisons de l'équation (16) et des huit équations analogues les relations:

$$p_{xx} = l_1^2 p_{x'x'} + l_2^2 p_{y'y'} + l_3^2 p_{z'z'} + 2\, l_2\, l_3\, p_{y'z'} + 2\, l_3\, l_1\, p_{z'x'} + + 2\, l_1\, l_2\, p_{x'y'} \tag{45}$$

$$p_{xy} = p_{yx} = l_1\, m_1\, p_{x'x'} + l_2\, m_2\, p_{y'y'} + l_3\, m_3\, p_{z'z'} + (l_3\, m_2 + l_2\, m_3) p_{y'z'} + + (l_1\, m_3 + l_3\, m_1) p_{z'x'} + (l_2\, m_1 + l_1\, m_2) p_{x'y'}$$

et leurs analogues.

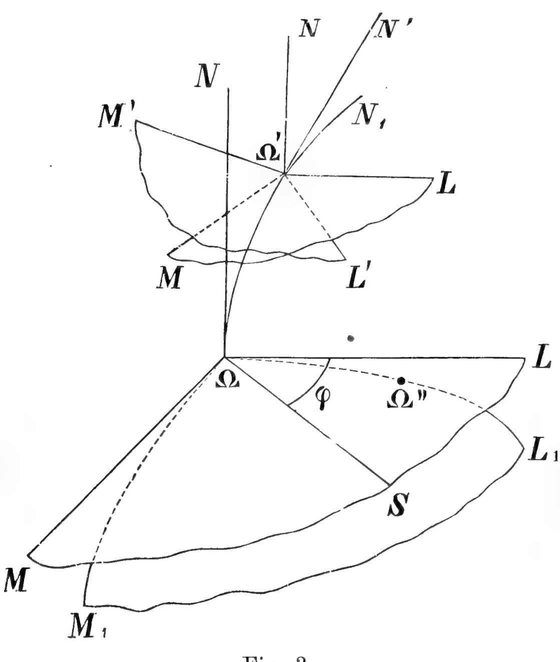


Fig. 3.

Ensuite nous appliquons ces formules à deux systèmes d'axes différents ayant le point Ω' de la figure (3) pour origine commune, tandis que l'un est parallèle au système $\Omega, L\, M\, N$ et que l'autre s'obtient pour le point Ω' de la même manière que le système $\Omega,\, L\, M\, N$ a été obtenu au § 10 pour le point Ω.

Il est clair alors que, en première approximation et en posant $\Omega\,\Omega' = dv$, le second système peut être déduit du premier au moyen des rotations $-\dfrac{dv}{R_n}\sin\Phi$ et $\dfrac{dv}{R_n}\cos\Phi$ autour des axes $\Omega'\, L$ et $\Omega'\, M$ et d'une rotation inconnue $\chi'\, dv$ autour de l'axe $\Omega'\, N$; d'où il suit que, négligeant les infiniments

petits d'ordre supérieur au premier, on a pour les cosinus directeurs définis par le tableau suivant:

	L'	M'	N'
L	l_1	l_2	l_3
M	m_1	m_2	m_3
N	n_1	n_2	n_3

$$l_1 = 1 \qquad l_2 = -\chi' \, d\nu \qquad l_3 = \frac{d\nu}{R_n} \cos \Phi$$

(46) $$m_1 = \chi' \, d\nu \qquad m_2 = 1 \qquad m_3 = \frac{d\nu}{R_n} \sin \Phi$$

$$n_1 = -\frac{d\nu}{R_n} \cos \Phi \qquad n_2 = -\frac{d\nu}{R_n} \sin \Phi \qquad n_3 = 1$$

Ces cosinus une fois trouvés, on peut calculer la valeur de p_{nn} au point Ω' au moyen des formules (45).

Négligeant encore une fois les infiniments petits à partir du second ordre, on obtient ainsi:

(47) $$\left(p_{nn}\right)_{\Omega'} = \left(p_{n'n'}\right)_{\Omega'} - \frac{d\nu}{R_n} . \cos \Phi \left(p_{n'l'}\right)_{\Omega'} - \\ - \frac{d\nu}{R_n} . \sin \Phi \left(p_{n'm'}\right)_{\Omega'},$$

ou bien, en vertu des relations (26),

(48) $$\left(p_{nn}\right)_{\Omega'} = \left(p_{n'n'}\right)_{\Omega'} + \left(\frac{\delta}{R^2{}_n} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial n'}\right)_{\Omega'} . \, d\nu,$$

ou encore:

(49) $$\left(p_{nn}\right)_{\Omega'} - \left(p_{nn}\right)_{\Omega} = \left(p_{n'n'}\right)_{\Omega'} - \left(p_{nn}\right)_{\Omega} + \left(\frac{\delta}{R^2{}_n} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial n'}\right)_{\Omega'} d\nu,$$

d'où, en divisant par $d\nu = dn$, puisque la distance de Ω' à l'axe $\Omega \, N$ est du second ordre

(50) $$\frac{\partial p_{nn}}{\partial n} = \frac{\partial p_{\nu\nu}}{\partial \nu} + \frac{\delta}{R^2{}_n} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \nu}$$

§ 17. De la même manière on peut placer au point Ω'', situé sur la ligne de courbure $\Omega\, L_1$ à une distance $\partial\lambda$ du point Ω, deux systèmes d'axes analogues à ceux qu'on a appliqués au point Ω'. Alors les rotations nécessaires pour passer du premier système au second, seront: 1e une rotation $\frac{d\lambda}{R_l}$ autour de $\Omega''\, M$, 2e une rotation inconnue $\chi''\, d\lambda$ autour de $\Omega''\, N$.

On a donc, appliquant le tableau du § précédent:

$$(51)\qquad \begin{array}{lll} l_1 = 1 & l_2 = -\chi''\, d\lambda & l_3 = \frac{d\lambda}{R_l} \\ m_1 = \chi''\, d\lambda & m_2 = 1 & m_3 = 0 \\ n_1 = -\frac{d\lambda}{R_l} & n_2 = 0 & n_3 = 1\,; \end{array}$$

d'où l'on déduit:

$$(52)\quad \left(p_{nl}\right)_{\Omega''} = -\frac{d\lambda}{R_l}\left(p_{l'l'}\right)_{\Omega''} + \frac{d\lambda}{R_l}\left(p_{n'n'}\right)_{\Omega''} - \\ -\chi''d\lambda\left(p_{n'm'}\right)_{\Omega''} + \left(p_{n'l'}\right)_{\Omega''}$$

ou bien:

$$(53)\quad \left(p_{nl}\right)_{\Omega''} - \left(p_{nl}\right)_{\Omega} = \left(p_{n'l'}\right)_{\Omega''} - \left(p_{nl}\right)_{\Omega} + \\ + \left[\beta\left(\frac{\partial\rho}{\partial\nu}\right)^2 - \delta\,\frac{\partial^2\rho}{\partial\nu^2} + \frac{\delta}{R_l}\,\frac{\partial\rho}{\partial\nu}\right]\frac{d\lambda}{R_l} + \frac{\delta\,\chi''\,\sin\Phi}{R_n}\cdot\frac{\partial\rho}{\partial\nu}\,.\,d\lambda,$$

c'est à dire, divisant par $d\lambda = dl$:

$$(54)\quad \frac{\partial p_{nl}}{\partial l} = -\frac{\partial\left(\frac{\delta\cos\Phi}{R_n}\cdot\frac{\partial\rho}{\partial\nu}\right)}{\partial\lambda} + \left[\beta\left(\frac{\partial\rho}{\partial\nu}\right)^2 - \delta\,\frac{\partial^2\rho}{\partial\nu^2} + \frac{\delta}{R_l}\cdot\frac{\partial\rho}{\partial\nu}\right]\frac{1}{R_l} + \\ + \frac{\delta\,\chi''\,\sin\Phi}{R_n}\cdot\frac{\partial\rho}{\partial\nu}\,.$$

On trouve de même:

$$(55)\quad \frac{\partial p_{nm}}{\partial m} = -\frac{\partial\left(\frac{\delta\sin\Phi}{R_n}\cdot\frac{\partial\rho}{\partial\nu}\right)}{\partial\mu} + \left[\beta\left(\frac{\partial\rho}{\partial\nu}\right)^2 - \delta\,\frac{\partial^2\rho}{\partial\nu^2} + \frac{\delta}{R_m}\cdot\frac{\partial\rho}{\partial\nu}\right]\frac{1}{R_m} - \\ - \frac{\delta\,\chi'''\cos\Phi}{R_n}\cdot\frac{\partial\rho}{\partial\nu}\,.$$

Enfin la substitution des expressions (50), (54) et (55) dans (44) nous fournit:

$$(56)\quad \frac{\partial p_{\nu\nu}}{\partial\nu}+\left[\beta\left(\frac{\partial\rho}{\partial\nu}\right)^2-\delta\frac{\partial^2\rho}{\partial\nu^2}\right]\left(\frac{1}{R_l}+\frac{1}{R_m}\right)+$$
$$+\delta\frac{\partial\rho}{\partial\nu}\left(\frac{1}{R^2{}_l}+\frac{1}{R^2{}_m}+\frac{1}{R^2{}_n}\right)+\frac{\delta\,(\chi''\,sin\,\Phi-\chi'''\,cos\,\Phi)}{R_n}\cdot\frac{\partial\rho}{\partial\nu}-$$
$$-\frac{\partial\left(\frac{\delta\,cos\,\Phi}{R_n}\cdot\frac{\partial\rho}{\partial\nu}\right)}{\partial\lambda}-\frac{\partial\left(\frac{\delta\,sin\,\Phi}{R_n}\cdot\frac{\partial\rho}{\partial\nu}\right)}{\partial\mu}=N$$

que nous écrirons encore:

$$(57)\quad \frac{\partial p_{\nu\nu}}{\partial\nu}-\frac{\partial\left(\delta\frac{\partial\rho}{\partial\nu}\left(\frac{1}{R_l}+\frac{1}{R_m}\right)\right)}{\partial\nu}+\left(\beta+\frac{d\delta}{d\rho}\right)\left(\frac{\partial\rho}{\partial\nu}\right)^2\left(\frac{1}{R_l}+\frac{1}{R_m}\right)+$$
$$+\delta\frac{\partial\rho}{\partial\nu}\left[\frac{1}{R^2{}_l}\left(1-\frac{\partial R_l}{\partial\nu}\right)+\frac{1}{R^2{}_m}\left(1-\frac{\partial R_m}{\partial\nu}\right)+\frac{1}{R^2{}_n}\right]-$$
$$-\frac{\partial\left(\frac{\delta\,cos\,\Phi}{R_n}\cdot\frac{\partial\rho}{\partial\nu}\right)}{\partial\lambda}-\frac{\partial\left(\frac{\delta\,sin\,\Phi}{R_n}\cdot\frac{\partial\rho}{\partial\nu}\right)}{\partial\mu}=N.$$

Cas d'une couche de transition très mince.

§ 18. Considérons maintenant une mince couche de transition séparant deux phases homogènes constituées par des liquides partiellement miscibles ou par la vapeur et la phase liquide d'un même fluide. Supposons en outre que les valeurs de R_l, R_m et R_n soient très grandes par rapport à l'épaisseur de cette couche.

Alors la constitution de cette couche sera à peu près la même partout, notamment la distance entre deux surfaces données d'égale densité ou d'égale concentration ne différera pas sensiblement d'un endroit à un autre de ces surfaces.

Par suite de cette circonstance on pourra poser dans la formule (57) $R_n=\infty$ [1]) et encore: $\frac{\partial R_l}{\partial\nu}=\frac{\partial R_m}{\partial\nu}=1$. Si ensuite on néglige les

[1]) Puisque $\frac{1}{Rn}$ donne la mesure de la rapidité avec laquelle l'épaisseur de la couche située entre deux surfaces d'égale densité diminue quand on s'éloigne dans la direction $\Omega\,S$ de la figure (2). (Consulter encore la note 1 pag. 14).

forces extérieures, pour autant qu'elles se rapportent à la couche intermédiaire, cette formule prendra donc la forme:

$$(58)\quad \frac{\partial p_{\nu\nu}}{\partial \nu} - \frac{\partial\left(\delta \frac{\partial \rho}{\partial \nu}\left(\frac{1}{R_l} + \frac{1}{R_m}\right)\right)}{\partial \nu} + \\ + \left(\beta + \frac{d\delta}{d\rho}\right)\left(\frac{\partial \rho}{\partial \nu}\right)^2 \left(\frac{1}{R_l} + \frac{1}{R_m}\right) = 0.$$

d'où l'on dèduit enfin, par intégration le long d'une trajectoire orthogonale aux surfaces d'égale densité, s'étendant de l'une des phases homogènes à l'autre, la formule connue:

$$p_2 - p_1 = -\left(\frac{1}{R_l} + \frac{1}{R_m}\right) \int \left(\beta + \frac{d\delta}{d\rho}\right)\left(\frac{\partial \rho}{\partial \nu}\right)^2 d\nu.$$

Amsterdam, 12 *Juin* 1901.

APPENDICE.

Extrait d'une communication faite par M. Bosscha *à l'Académie des Sciences d'Amsterdam, dans la séance du* 30 *septembre* 1871.

Un tube à réaction, dont le fond est étiré en entonnoir à fine ouverture, est en partie plongé dans l'eau qui remplit un grand verre cylindrique. Lorsque dans le tube l'eau est arrivée à la même hauteur que dans le verre, on y jette un petit cristal d'une substance soluble dans l'eau. Le liquide contenu dans le tube devient alors spécifiquement plus lourd que l'eau environnante et commence à s'écouler en mince filet. Ce filet liquide présente toutes les particularités d'un jet d'eau ordinaire, à cette différence près que l'écoulement est beaucoup plus lent, de sorte que l'on n'a besoin d'aucun artifice pour observer directement tous les phénomènes qui l'accompagnent. A quelque distance de l'ouverture on voit se former des renflements qui prennent de plus en plus la forme de globules, tout en restant reliés par des fils liquides très tenus. Bientôt ces fils se rompent et se retirent dans les globules qui descendent désormais librement. Par suite de la grande résistance qu'elles rencontrent dans leur chute les gouttelettes ainsi formées s'aplatissent; au centre se forment des calottes, concaves vers le bas, qui finissent pas se rompre à leur tour, de manière que chaque gouttelette se transforme en un anneau qui s'élargit de plus en plus et se disperse lentement, tant par le mouvement du liquide que par la diffusion. Il arrive parfois qu'un anneau étroit tombe à travers l'anneau précédent déjà plus large; dans ces conditions il emporte du bord intérieur de ce dernier une lamelle liquide, qui présente la surface capillaire connue, mais qui se contracte jusqu'à ce qu'à la fin les deux anneaux n'en forment plus qu'un.

D'après les observations de l'auteur, on peut faire cette expérience avec n'importe quel sel. Elle réussit même quand on laisse s'écouler une solution dans une autre moins concentrée, aussi longtemps du moins que la différence des pouvoirs réfringents permet de les distinguer. En se servant d'un tube dont le fond est étiré en pointe fine vers l'intérieur,

on peut, en réglant convenablement la pression hydrostatique, faire monter dans le tube, en jet vertical, le liquide du verre cylindrique; dans ces conditions on observe également la séparation en gouttelettes, mais il est à cet effet parfois nécessaire de donner de petites secousses contre le verre.

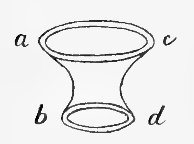
A un point de vue théorique, il semblait important de faire ces expériences avec des liquides qui se combinent avec un dégagement notable de chaleur. J'ai pu constater que l'acide sulfurique avec l'eau, ou une solution de potasse caustique avec de l'acide sulfurique dilué offrent identiquement les mêmes phénomènes. L'acide sulfurique dans l'eau, et une solution de potasse caustique dans l'acide sulfurique dilué tendent ainsi à prendre une surface aussi petite que possible, d'où résulte donc que les attractions capillaires sont de toute autre nature que les attractions chimiques.

Extraits dune lettre de M. BOSSCHA *du* 22 *mai* 1901.

Les phénomènes que j'ai observés à propos de l'écoulement à très petite vitesse d'un liquide dans un autre restent néanmoins, quelque petite que soit cette vitesse, toujours des phénomènes de *mouvement*, et les états que j'ai observés sont toujours des états de mouvements. Ce n'est que par approximation que l'on peut les envisager comme états *d'équilibre*.

C'est pourquoi j'ai toujours éprouvé quelque scrupule intime à prétendre que des forces capillaires *seulement* produisent les formes nettement définies que prend le liquide qui s'écoule.....

Mais chaque fois que je répétais l'expérience, d'ailleurs très simple, et que je *voyais* le filet liquide présenter des renflements locaux, tout comme un jet d'eau ordinaire, et se résoudre ensuite en gouttelettes qui deviennent finalement des anneaux, ma conviction devenait plus forte que des actions capillaires devaient jouer ici un rôle même important. Ce qui me frappait surtout c'était de voir comment de deux anneaux consécutifs l'anneau supérieur, le plus petit, tombait à travers l'anneau inférieur plus large, et emportait nettement dans son mouvement une portion du bord intérieur de l'autre, de sorte qu'entre le plus grand *ac* et le plus petit *bd* il se formait une lamelle en forme de surface de révolution, dont la section méridienne pouvait fort bien être une chaînette.



J'ai repris plus tard ce sujet dans une discussion relative à l'agglutination de particules en suspension dans les liquides. Quand il fut question de ce sujet dans une des séances de l'Académie, je me rappelai que, pendant que je m'occupais des précédentes expériences, je pris connaissance des expériences remarquables de M. Vogelsang sur les globulites (globules microscopiques suspendus dans un mélange de baume de Canada et de sulfure de carbone; ces globules consistent en une dissolution sursaturée de soufre dans le sulfure de carbone, et préludent à la cristallisation du soufre primitivement dissous dans le sulfure de carbone).

M. Vogelsang a décrit (*Arch. Néerl.*, (1), 5, 166 etc.) les mouvements de ces globules dans le liquide, mouvements en vertu desquels ils se rapprochent les uns des autres jusqu'au contact. Une action attractive de ces globulites à des distances *appréciables* ne saurait être attribuée à une attraction moléculaire de ces globulites elles-mêmes. A mon avis on est plutôt forcé de chercher la force motrice dans le liquide. C'est ainsi que je me suis représenté que chaque globulite est un centre de concentration du soufre, *appauvrissant* en soufre le liquide environnant, de sorte que chaque globulite serait entourée de couches concentriques dont la teneur en soufre diminuerait à mesure que le rayon augmente. Du moment que les hydrosphères pauvres en soufre de deux globulites voisines viennent en contact, s'il existe réellement une tension superficielle à la limite de deux couches d'inégale concentration, il faut que la tendance de cette surface de séparation à devenir un minimum entraine la fusion des couches; cette action serait entretenue parce que de nouvelles couches plus rapprocheés des globulites viennent en contact jusqu'à ce qu'à la fin les globulites elles mêmes se touchent.

J'ai pensé qu'il y aurait moyen d'expliquer d'une façon analogue la tendance à l'agglutination que présentent de petits particules solides en suspension dans un liquide. Ces particules solides peuvent notamment concentrer autour d'elles certains éléments du liquide où elles sont suspendues.

REMARQUES SUR L'EMPLOI ET LA SENSIBILITÉ DE LA TEINTURE DE TOURNESOL.

PAR

M. BERTHELOT.

Il parait utile de rapporter quelques observations susceptibles de préciser le rôle de la teinture de tournesol et les limites de sa sensibilité à l'égard des acides forts et des bases fortes, dans les recherches relatives à la neutralisation. Rappelons d'abord les principes, connus depuis plus d'un demi-siècle, qui président à l'emploi du tournesol en alcalimétrie. On sait d'abord que cette teinture renferme un ou plusieurs acides rouges, solubles dans l'eau, formant avec les bases alcalines des sels bleus; ces derniers virent au rouge franc, parce qu'ils sont décomposables en totalité ou sensiblement par les acides forts, dont les sels alcalins ne sont pas sensiblement dissociés par l'eau qui les dissout. Au contraire les sels bleus du tournesol produisent des teintes violacées, intermédiaires et variables suivant les proportions relatives, lorsqu'on opère avec les acides faibles, parceque le tournesol partage sa base avec ces acides, suivant des proportions diverses, et qui sont déterminées en raison de la décomposition partielle, ou dissociation propre par l'eau, à la fois des sels de ces acides et des sels du tournesol. Les corps jouant le rôle d'acides extrêmement faibles, tels que les alcools, sont même sans action appréciable sur le tournesol bleu, ne lui enlevant pas sa base en proportion notable. Réciproquement les sels alcalins des acides forts monovalents, obtenus en proportions équivalentes, n'agissent pas sur le tournesol rouge, tandis que les sels alcalins des acides faibles partagent avec lui leurs bases, en donnant lieu à des virages intermédiaires; les alcoolates alcalins en particulier réagissent comme si leur base était libre.

Précisons davantage. D'après mes études les réactions du tournesol

sont nettes avec les acides monovalents dont là chaleur de neutralisation par les alcalis, dans leurs dissolutions étendues, est comprise entre 16^{cal} et 13^{cal} 6. Tels sont notamment les acides fluorhydrique, chlorhydrique, oxalique, etc. Cet ordre de réactions du tournesol est dès lors également net pour les sels solubles que les bases alcalines forment avec les mêmes acides, tous ces sels n'étant dissociés par l'eau que d'une façon presque insensible. Mais les indications du tournesol deviennent moins nettes avec les acides dont les chaleurs de neutralisation sont voisines de 13^{cal} 0, tels que l'acide acétique; les sels alcalins de ces acides étant dissociés par l'eau d'une façon déja sensible.

A partir des acides dont la chaleur de neutralisatien s'abaisse vers 12 à 11 calories, le virage du tournesol n'est plus indiqué avec netteté; son terme varie de plus en plus avec la dose d'eau mise en présence et il se développe progressivement, suivant les proportions relatives d'acide et de base, conformément aux lois de l'équilibre que j'ai démontrées par l'étude des éthers et étendues par l'examen thermochimique de la neutralisation des acides carbonique, borique, phosphorique. etc. La chaleur de neutralisation de ce genre d'acides, varie d'ailleurs avec la dilution. Enfin, quand les chaleurs de neutralisation tombent vers 7^{cal} et audessous, les sels alcalins se comportent vis-àvis du tournesol à peu près comme des alcalis libres.

Ces réactions étant ainsi définies relativement au tournesol pour les acides monovalents, d'après les notions rigoureuses de la thermochimie, il y a lieu de les appliquer aux acides polyvalents, en distinguant les degrés successifs de la valence: degrés qui pourront être assimilés tous à ceux de deux ou trois molécules monobasiques d'ordre normal juxtaposées, dans le cas de certains acides bibasiques, tels que l'acide sulfurique ou l'acide oxalique par exemple; ou bien l'acide citrique, où l'acide aconitique, dans le cas de tels acides tribasiques.

Dans d'autres cas, les valences successives répondent à des réactions inégales sur le tournesol. La seconde valence de l'acide phosphorique, par exemple, est définie par un chiffre de 11 à 12 calories, et elle correspond à un partage et à une coloration intermédiaire, comparable à celle des borates; tandis que l'alcali saturé par la 3e valence ne dégage plus que 7 calories, pour les dilutions moyennes, et moins pour les grandes dilutions. Aussi le 3e équivalent réagit-il sur le tournesol à peu près comme s'il était libre, la 3e saturation du phosphate étant assimilable à celle d'un alcoolate alcalin.

Des notions analogues s'appliquent à la réaction du tournesol sur les alcalis solubles, libres ou combinés. Les alcalis forts solubles, tels que la potasse ou la soude, dont la chaleur de neutralisation par l'acide chlorhydrique est égale à 13,7, virent nettement le tournesol au bleu. L'ammoniaque, dont la chaleur de neutralisation est plus faible ($+ 12^{cal}$ 5), donne naissance à des virages un peu moins nets, quoique encore suffisamment définis; tandis que l'aniline dont la chaleur de neutralisation s'élève seulement à 7^{cal} 4 ne fait plus virer le tournesol. Il y a lieu également à distinguer les valences successives des polyamines, relativement aux indications colorées du tournesol.

Ces notions générales, ainsi établies, sont applicables aux divers indicateurs colorants employés en chimie, en tenant compte, bien entendu, de la grandeur relative de la chaleur de neutralisation des acides et des bases qui constituent ces indicateurs, ainsi que de la dissociation propre de leurs sels par le dissolvant au sein duquel on opère; c'est ce que j'ai établi notamment, en employant comme indicateurs de comparaison le bichromate de potasse, assimilé au methylorange, et le phénate de potasse, assimilé au bleu C_4 B.

Ceci étant établi, je vais définir la préparation exacte de la teinture de tournesol que j'ai mise en oeuvre, et son degré de sensibilité.

La teinture que je vais examiner a été préparée au moyen des petits pains de tournesol que le commerce fournit. On les broie avec 8 à 10 fois leur poids d'eau et on filtre; puis dans la liqueur on ajoute peu à peu une dissolution d'acide sulfurique au centième d'équivalent, jusqu'à coloration rouge bien nette; on porte un instant à l'ébullition, pour en dégager tout l'acide carbonique. On filtre. On rétablit une coloration un peu violacée, à l'aide de quelques gouttes d'eau de baryte. On partage la liqueur en deux parties. On complète le virage de l'une d'elles avec de l'acide sulfurique an millième d'équivalent, et on mélange avec l'autre partie. On filtre de nouveau, ce qui fournit une teinture sensible. Elle ne doit contenir ni acide sulfurique, ni baryte appréciables. Au besoin on la fait bouillir avec du carbonate de baryte précipité, pour éliminer l'excès d'acide sulfurique, on filtre de nouveau. Après refroidissement, on ajoute quelques centièmes d'alcool pur, afin d'empêcher les fermentations.

Le liquide obtenu constitue une teinture concentrée sensible, de couleur mixte, ni bleue, ni rouge, mais un peu violacée.

Une teinture préparée avec soin (*A*) possédait les propriétés suivantes.

50$^{cc.}$ ont été amenés à une teinte franchement rouge, en y ajoutant goutte à goutte 17,0 centimètres cubes d'une dissolution d'acide sulfurique étendu, soit un milligramme d'acide sulfurique (SO^3). On a ainsi préparé une teinture rouge (*B*).

D'autre part 50$^{cc.}$ de la teinture sensible *A* ont été amenés à une teinte franchement bleue, en y ajoutant de même 8$^{cc.}$ 8 d'une dissolution de soude, volume équivalent à 2 milligrammes d'acide sulfurique SO^3: ce qui a fourni une teinture bleue (*C*).

Il résulte de ces données que le point exact de neutralisation de la teinture sensible *A* était situé vers le tiers de son volume; soit vers 33$^{cc.}$,3 pour 100$^{cc.}$ de cette teinture; son titre d'acidité réelle répondant aux deux tiers de l'intervalle et son titre alcalin au tiers.

Entre ces deux limites, le virage offre quelque incertitude, l'intervalle répondant à 6 milligrammes d'acide (SO^3) pour 100$^{cc.}$ de teinture; soit 0$^{mg.}$ 06 pour 1$^{cc.}$ de teinture, ajouté dans un liquide essayé ou employé pour teindre un papier coloré. Un demicentimètre cube de liquide suffisant dans la plupart des cas, la sensibilité limite des essais opérés dans un système liquide serait d'un trentième de milligramme environ. Cette même limite serait sensiblement $\frac{1}{300}$ de milligramme de SO^3, pour une seule goutte de dimension ordinaire de la teinture définie plus haut.

Mais cette liqueur peut être diluée davantage, à un degré tel qu'une goutte représente $\frac{1}{1000}$ de milligr. d'acide.

Toutes ces proportions varient évidemment avec la dilution de la teinture: dans les essais ordinaires on emploie une liqueur au moins dix fois plus étendue que la liqueur *A*. Mais dans tous les cas, le degré de sensibilité doit être déterminé pour chacune des dissolutions de tournesol mises en oeuvre. La limite définie en dernier lieu représente dans la pratique l'erreur possible des essais dits à la touche, lorsqu'ils sont exécutés aver la liqueur précédente; par exemple en en déposant une goutte dans une soucoupe de porcelaine et en recherchant le moment où elle change franchement de teinte par l'addition d'une goutte d'un liquide en cours de neutralisation. Il est clair que pour avoir l'erreur absolue, il faut tenir compte du volume total de ce dernier liquide. Par exemple en admettant une goutte de la teinture susceptible de virer

pour $\frac{1}{1000}$ de milligramme d'acide SO^3 et en supposant le volume de la liqueur alcaline essayée égale à 50^{cc}, la goutte de cette dernière représente environ $\frac{1}{1000}$ du volume de la liqueur d'essai. Si elle vire franchement au contract d'une goutte de teinture, il en résultera que la liqueur totale renfermait à ce moment un poids total d'alcali libre inférieur à celui qui neutralise 1 milligr. d'acide sulfurique.

Dans les essais pratiqués au moyen du papier rouge ou bleu, lesquels ont lieu de deux manières, soit par immersion du papier, soit en déposant sur le papier une gouttelette du liquide en cours de neutralisation, la sensibilité dépend de celle du papier, c'est-à-dire de la dose de matière colorante employée à teindre celui-ci, ou plus exactement la surface du papier mouillée avec le liquide en cours de neutralisation. Elle est en outre subordonnée à l'excès d'acide (ou d'alcali) mis en oeuvre pour teindre en rouge (ou en bleu) la teinture initiale employée pour colorer le papier. Ces doses étant inconnues ou mal définies dans la plupart des cas, l'emploi du papier de tournesol pris dans le commerce n'est pas susceptible d'une très grande précision.

Ces détails montrent que le passage du bleu au rouge et en général le virage d'un indicateur ne répond pas à un point limité par un poids tout à fait déterminé, comme l'est au contraire la neutralisation chimique proprement dite : par exemple la formation chimique du chlorure de sodium par l'union de la soude, $Na\,OH$, et de l'acide chlorhydrique, $H\,Cl$, alieu en proportions pondérales atomiquement fixées. Le virage des colorans est au contraire un phénomène progressif, avec limite d'équilibres intermédiaires, qui dépendent des proportions relatives d'acide, de base et d'eau. Seulement quand il s'agit d'acides forts et de bases fortes, la proportion de l'acide du colorant tenue en équilibre est si faible qu'elle est négligeable dans les limites d'erreur ordinaire. Mais il n'en est plus de même avec les acides faibles et les bases faibles. Dans ce cas le partage de la base entre l'acide rouge du tournesol et l'acide faible antagoniste fait varier la teinte, et si les deux acides sont de force à peu près comparable, les dosages deviennent impraticables.

Examinons maintenant la question des réactions *amphotères*, c'est-à-dire d'un liquide déterminé, capable de produire sur les indicateurs colorants la double réaction des acides et des alcalis.

Disons d'abord qu'un même liquide peut en effet développer les

deux réactions si l'on emploie deux colorants distincts, par exemple en prenant comme liquide d'épreuve la dissolution d'un phosphate de soude de composition intermédiaire entre le phosphate monosodique $PO^4 NaH^2$, et le phosphate bisodique, $PO^4 Na^2 H$. On sait que cette dissolution offre une réaction alcaline au méthylorange et une réaction acide à la phénolphtaléine. Cependant on applique d'ordinaire le nom d'amphotère à un liquide capable de produire d'un côté le virage en bleu d'un papier de tournesol coloré en rouge et d'un autre côté le virage en rouge d'un papier de tournesol coloré en bleu.

Dans ces conditions, les phénomènes dépendent de la superposition de plusieurs dissociations différentes. D'un côté, on doit envisager l'équilibre de dissociation du composé contenu dans le liquide d'essai, dont on mélange une goutte avec une goutte de l'indicateur, au fond d'une soucoupe; ou bien dont on dépose une goutte sur une bande de papier de tournesol: dès l'origine et avant l'intervention du colorand ce composé se trouve changé par laction du dissolvant en un système où coexistent l'eau et le sel primitif, avec l'acide et la base résultant de sa dissociation. D'autre part, il faut tenir compte de la composition du mélange, également dissocié, qui a servi à teindre soit le papier bleu, soit le papier rouge. Or le rapport entre l'alcali libre et l'acide libre, qui ont servi à teindre le papier rouge, serait modifié par la seule addition de l'eau du liquide d'essai. La somme des acidités libres dans le système résultant, aussi bien que la somme des alcalinités libres, est donc changée, et on conçoit qu'elle puisse l'être dans une proportion telle que le papier teint en rouge vire au bleu. Ces sommes d'ailleurs ne sont pas les mêmes pour le papier rouge que pour le papier bleu. Elles varient avec l'étendue de la surface du papier qui subit l'imbibition du liquide d'essai; leur altération inégale sous l'influence de la dilution suffit pour rendre compte des deux virages opposés.

Ceux-ci ne sont séparés d'ailleurs l'un de l'autre que par une faible différence, d'après les explications données plus haut pour la teinture de tournesol. Observons enfin que de semblables variations ne pourront se produire que dans le cas des acides faibles, à sels dissociables par l'eau. Ils seront surtout marqués dans le cas des acides à fonction complexe, et susceptibles de s'unir à la fois à l'acide et à l'alcali du colorant indicateur.

Les définitions précédentes, relatives aux indications du tournesol, ne sont applicables en toute rigueur que pour des acides, des bases et

des sels solubles. Lors qu'il y a formation de précipités, ces derniers interviennent tout d'abord par ce que leur formation initiale modifie souvent la neutralité des systèmes. En outre, les matières colorantes du tournesol sont entrainées en tout ou partie dans le précipité et rendues insolubles par ce que l'on appelait autrefois les affinités capillaires. Enfin la composition des précipités change parfois peu à peu, en entraînant des doses successives de base ou d'acide, ainsi soustraites graduellement à l'action du dissolvant.

Pour préciser ces genres d'action, je citerai l'étude de la neutralisation des phosphates, que j'ai exécutée dans plusieurs conditions différentes.

1°. Par le mélange des liqueurs mises en réaction, sans précipitation : par exemple les phosphates alcalins mélangés avec divers acides ou alcalis, l'acide phosphorique mélangé avec les chlorures terreux, etc.

2°. Par le mélange de deux liquides donnant naissance à un précipité, en recherchant la limite à laquelle ce précipité commence à se manifester.

3°. Par un mélange analogue, en recherchant la limite à laquelle se fait le virage des colorants, celui de la phtaléine notamment, lors de l'addition graduelle du liquide précipitant, la soude par exemple (ou l'acide chlorhydrique, suivant les cas), toutes les fois que ce virage a lieu seulement à partir d'un certain terme de la précipitation autre que le début, et sans séparer la liqueur du précipité. L'addition de l'alcali (ou de l'acide) peut se faire d'un seul coup : ou bien être opérée peu à peu, en quelques minutes, ou en quelques heures, de façon à examiner les réactions lentes et consécutives.

4°. En opérant le mélange des liqueurs susceptibles de donner naissance à un précipité, suivant des proportions atomiques déterminées à l'avance; puis en filtrant ou décantant le mélange, de façon à séparer le précipité de son eau mère, et en déterminant le titre acide (par la soude libre) ou le titre alcalin (par l'acide chlorhydrique ou sulfurique titré) dans cette eau mère éclaircie.

On peut d'ailleurs opérer la filtration au moment même du mélange, ou bien après avoir laissé séjourner la liqueur au contact du précipité plusieurs heures, ou plusieurs jours; de façon à examiner les actions lentes et consécutives.

Dans certains cas, l'eau mère, obtenue par une réaction immédiate, laisse déposer ensuite à la longue un nouveau précipité, et il est néces-

saire d'opérer alors une seconde filtration et un second titrage.

Ces différentes conditions donnent lieu à des discussions intéressantes au point de vue des équilibres chimiques, et il est utile de les contrôler par l'analyse même des précipités et des liqueurs, ainsi que par la détermination exacte des composés réels dans chacun des systèmes.

Je rappellerai encore que l'existence d'un phosphate alcalin soluble bibasique se traduit par une réaction alcaline vis à vis du méthylorange; tandis que l'existence simultanée d'une certaine dose de phosphate alcalin monobasique se traduit par une réaction acide vis à vis de la phtaléine. Dans un mélange de ces deux phosphates la dose totale d'acide phosphorique sera mesurée des lors par la somme algébrique des deux réactions acide et alcaline précédentes, estimées en équivalents. Pour ce calcul, les acides forts, tels que l'acide azotique, chlorhydrique, sulfurique, susceptibles d'exister au sein des liqueurs, peuvent être regardés comme neutralisés dans les liqueurs, sans partage appréciable avec l'acide phosphorique.

Si la basicité, c'est-à-dire le degré de saturation de l'acide phosphorique, est supérieure à 2 dans les liqueurs, les deux colorants accuseront l'alcalinité, et la différence de leurs titres mesurera le nombre de molécules d'acide phosphorique dissous et combiné, sans aucun partage avec les acides forts.

Si la basicité est inférieure à l'unité dans les liqueurs, les deux colorants accusant une réaction acide, la différence de leurs titres respectifs mesure encore le nombre de molécules d'acide phosphorique dissous; mais il y a partage des bases entre l'acide phosphorique, jouant le rôle monobasique, et les autres acides forts.

Eau distillée. Ces études comportent encore un examen spécial et souvent négligé, celui du titrage acidimétrique ou alcalimétrique de l'eau distillée, surtout dans les essais délicats, tels que ceux des liquides physiologiques. Je vais en fournir un exemple. On a opéré avec une eau exempte de réaction à la fois sur une solution d'azotate d'argent (qui accuse les moindres traces d'acide chlorhydrique) et sur une solution d'hydrogène sulfuré (qui accuse les moindres traces de plomb): ces deux impuretés étant susceptibles de résulter de l'altération du serpentin métallique employé à préparer l'eau distillée, ou bien d'une distillation poussée trop loin. Avec un serpentin de verre, on peut redouter les traces d'alcali, résultant de l'altération des silicates par l'eau chaude. Je rappel-

lerai que le premier dixième de la distillation doit être rejeté (ammoniaque, etc.) Enfin $10^{cc.}$ de cette eau, évaporés sur une lame de platine, n'y laissaient aucun résidu. L'eau employée était neutre au papier bleu et au papier rouge du laboratoire. Elle s'est comportée également comme neutre dans les essais à la goutte avec chacune des liqueurs *A*, *B*, *C*. Cependant cette neutralité n'est pas absolue, à l'égard d'épreuves plus sensibles, telles que les suivantes.

1°. A $100^{cc.}0$ d'eau distillée on a ajouté peu à peu 1 centimètre cube du tournesol *A*, soit 27 gouttes de la burette employée: le liquide est devenu rouge presque franc. Il a fallu 2 gouttes de soude, $NaOH$ décime $= 0^{gr.}0002$, pour amener une teinte bleue franche.

2°. A $100^{cc}0$ d'eau distillée on a ajouté $1^{cc.}$ du tournesol *B*, soit 27 gouttes. Il a fallu 2 gouttes de soude $NaOH$ décime $= 0^{gr.}0002$ pour amener la teinte bleue.

3°. A $100^{cc}0$ d'eau distillée on a ajouté $1^{cc.}$ du tournesol *C*, soit 27 gouttes. Il s'est produit une teinte vineuse. Il a fallu 1 goutte de soude $NaOH$, soit $0^{gr.}0001$ pour produire la teinte bleue.

D'autre part, dans $10^{cc}0$ d'eau distillée on a versé la teinture *C* jusqu'au bleu persistant. Après avoir versé $7^{cc}0$ de cette teinture, on obtient une teinte qui est voisine de la couleur initiale de *C*, sans lui être absolument identique.

Essais au papier. L'eau distillée était neutre aux papiers rouge et bleu du laboratoire.

Essais à la goutte. Des gouttes d'eau distillée ont éte mises sur une soucoupe et abandonnées un quart d'heure à l'air libre; puis on a mélangé à chaque goutte 1 goutte de la teinture.

Dans ce cas les teintures *A*, *B* et *C* conservent leur teinte respective; l'eau distillée est neutre vis à vis d'elles. Cet essai montre que la présence de l'acide carbonique dans l'air n'est pas la cause générale des variations de teinte du tournesol, observables dans certaines conditions.

Dans les essais qui précèdent, exécutés sous des conditions rigoureuses, je n'ai pu observer le retour des virages, passant par exemple du bleu au rouge ou du rouge au bleu au bout de quelque temps, retour signalé à différentes reprises par les observateurs.

Ce retour me parait susceptible de se manifester surtout dans les conditions suivantes, où je l'ai en effet remarqué plusieurs fois, à la limite.

1°. Formation graduelle d'un précipité, qui modifie la neutralité dans la liqueur. J'ai déjà signalé ces faits précédemment: par exemple un phosphate terreux, précipité au sein d'une liqueur renfermant la même base, chaux, baryte, que le précipité. Le précipité fixe graduellement une dose lentement croissante de la base et diminue par suite l'alcalinité de la liqueur.

De même la phtaléine, qui a viré d'abord au rose dans ces conditions, ne tarde pas à se décolorer, par suite de la disparition de la chaux libre.

2°. Dégagement d'un gaz dissous, au contact de l'atmosphère. Par exemple, l'acide carbonique, demeuré en dissolution dans une liqueur exactement saturée par l'acide chlorhydrique, est susceptible de teindre en rougeâtre le tournesol. Mais son dégagement lent ramène la liqueur à une teinte plus violacée. Cet effet se manifeste plus rapidement quand on a déposé une goutte de la liqueur d'essai sur du papier de tournesol bleu, la matière colorante des parties voisines concourant à faire reparaitre la teinte qui a précédé.

De même le gaz ammoniac, demeuré dissous dans l'eau, par suite de la neutralisation équivalente d'une liqueur acide au moyen de la potasse ou de la soude, se dégage peu à peu au contact de l'atmosphère; ce qui amène un certain retour de teinte.

3°. L'action de l'oxygène de l'air sur les matières colorantes du tournesol, particulièrement sur celles du tournesol bleui, c'est-à-dire rendu alcalin, ne suffit pas davantage pour expliquer d'une manière générale de semblables variations; attendu qu'on ne les observe pas dans l'expérience précédente.

4°. On pourrait peut-être invoquer, pour expliquer de tels effets, l'existence d'un composé éthéré dans la constitution de la matière colorante: sous l'influence d'un excès d'eau et d'alcali: ce composé se saponifierait, en neutralisant l'alcali et faisant évanouir la teinte bleue. La masse d'eau additionnelle accroîtrait alors non seulement la dissociation proprement dite du sel alcalin, mais la décomposition du composé éthéré. J'ai publié sur cette question des expériences relatives au dédoublement de certains principes végétaux [1]).

On ne saurait contester absolument l'existence d'un semblable phé-

---

[1]) Chimie végétale et agricole t. III, p. 294—295 et t. IV, p. 431, 466 et suivantes.

nomène, que fait prévoir la constitution de l'acide orsellique, l'un des principes immédiats des lichens tinctoriaux, matières premières du tournesol; cet acide étant dédoublable en orcine et acide carbonique. Cependant il ne paraît pas être intervenu au cours des essais précédents, exécutés avec l'eau distillée.

Quoiqu'il en soit, on voit par là quelles sont les conditions dont il est indispensable de tenir compte, toutes les fois que l'on recourt aux indicateurs colorés, dans l'étude de la neutralisation.

ON THE LAW OF THE CONSTANCY OF THE QUANTITY OF HEAT.

BY

J. P. KUENEN.

In writing the second volume of the new edition of Bosscha's Textbook of Physics — Heat and Molecular Forces — I was led into the consideration of the fundamental conceptions and laws on which our theory of heat is based, and it appeared to me advisable to attempt to give a somewhat more complete and especially more exact definition and discussion of those conceptions and laws than is usually done in textbooks. Whether I have been successful and, at the same time, whether the attempt to place before the readers of an elementary textbook a disquisition of that nature was a wise one from an educational point of view, it is not for me to decide. That the questions involved are of considerable importance, can hardly be denied; a fact to which testimony is borne by the attention which in recent years has been given by leading men of science to similar problems and to the discussion of our physical conceptions and theories generally.

One of the earliest as well as most thorough and attractive investigators of the problems referred to is E. Mach. His books on Dynamics and on the theory of Heat are indispensable to anybody who recognizes the necessity of a somewhat deeper insight into the nature of things than is the share of the man in the street; his works may be said to have opened up a field where philosophy and pure science can and should meet and common sense rules with a strong hand.

As regards the special problems in Heat, above referred to, they are dealt with by Mach at considerable length. A not unimportant question however obtruded itself upon me in trying to formulate my ac-

count of the subject, which is not discussed by MACH and appears to me of sufficient interest to justify a separate treatment. In the following lines I will try to deal with the question more fully than could be done in the textbook referred to.

Historically the conception "quantity of heat", as used by BLACK and his followers, depends upon the law revealed by experiments in which unequally tempered bodies are "mixed" (in its well known calorimetric sense) — in the sequel I shall refer to this law as the *law of mixing*. When it was found that two quantities of a substance at different temperatures, when mixed, assumed a final temperature such that the change of temperature in each one of the quantities was proportional to the other quantity, this was "explained" or as we would now say "described" by assuming the existence of an agent "heat", the quantity of which was proportional to the quantity of the substance in which it was contained, and to the change of temperature which it produced in this substance on entering or on leaving it. In this way the law of mixing was readily explained, as due to the transference of a certain quantity of heat from the one portion to the other.

When two different substances were mixed the phenomena were different, but it appeared possible to retain the notion of quantity of heat, if the further assumption was made that, in addition to being proportional to the quantity of the substance and the change of temperature which it produces, the quantity of heat also depended on the nature of the substance, in such a manner that a constant ratio existed between the quantities of heat required for given changes of temperature in equal quantities (say masses) of two given different substances.

Referring this ratio to a standard-substance, water, and calling it specific heat, the result of the experiments could be written in the following manner:

$$m_1 (t_1 - T) c_1 + m_2 (t_2 - T) c_2 = 0$$

and in general for more substances

$$\Sigma\, m\, c\, (t - T) = 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (A)$$

where m represents the mass, c the specific heat, t the original and T the common final temperature. Each one of the terms $m\, c\, (t - T)$ is now

by definition a quantity of heat, and the equation expresses the law that the total heat is constant. It is obvious that, if one was anxious to avoid theory as long as possible, he might apply the formula i. e. use the law of mixing and solve all problems in calorimetry altogether without the notion of quantity of heat.

The theory assumed a still more definite form, when the constancy of heat was regarded as indicating its nature as a *substance.* This addition, though from our point of view unessential and unnecessary, was, as we know, for many years looked upon as being the very essence of the theory and gave rise to the most phantastic developments. With this however we are not concerned at present.

The heat-phenomena, accompanying the change of substances from one physical state into another, naturally led to an extension of the theory. In a transformation of that nature heat, in the above sense, appears — is created —, or disappears — is destroyed —, the quantity being proportional to the amount of substance transformed. These results may be written in the form:

$$\Sigma\, m\, c\,(t - T) + \Sigma\, M\, l = 0 \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (B)$$

where M stands for the mass of a substance transformed, and l is a constant depending upon the nature of the substance.

From the point of view of the quantity-of-heat-theory it was now necessary to extend the definition of quantity of heat, so that it would represent either a term $mc\,(t-T)$ or a term Ml, and the equation then again expressed the fact, that heat could not be destroyed or created. The terms Ml were called latent heat, to indicate that they did not depend upon a change of temperature.

In this manner the dogma, that heat was indestructible, was upheld, and gradually became looked upon as equally well established as the dogma of the indestructability of matter, or of the constancy of mass. As we know, it was later on further developed into that of the constancy of energy, a development which was simply another such step as that lying between equations (A) and (B).

Leaving cases in which heat is transformed into energy or vice-versa out of the question, it may be asked: what is exactly the experimental evidence for the truth of this law of the constancy of heat? The obvious answer will probably be: the test should be the accuracy of equation

(B), or when no changes of state occur, of equation (A). But then we are at once confronted with the difficulty, that the equation (A), to which we shall confine our attention, is well known to be incorrect. We have only to remember that on no one scale of temperatures the specific heat c is really a constant quantity. This is nothing but saying in a different way, that the equation does not represent the phenomena.

We must therefore ask ourselves the following questions: (1) what is the proper relation between the masses and the temperatures, (2) can this relation be interpreted so as to express the constancy of a quantity which we can define as quantity of heat, (3) on what experimental facts is this relation based. The answer to the last question will show us at the same time, by what experiments the law could be tested. A test of that sort would not be less interesting than the experiments by STAS, LANDOLT, HEYDWEILLER and others, by which the constancy of mass in chemical processes was tested.

In order to establish the relation between the masses and the changes of temperature, we can make use of the following set of experimental laws.

1st Experimental law. The final temperature in a "mixing-experiment" of two or more substances does not depend upon the order or the manner in which the substances are mixed, but solely on the masses and the original temperatures.

The final temperature is therefore a mathematical function of the masses and temperatures, which contains constants depending upon the nature of the substances. The most elementary observations in calorimetry show that the function cannot be a pure temperature function, but must depend upon the nature of the materials mixed. We may write this law in this manner:

$$T = F\,(m_1,\, m_2, \ldots\ldots\; t_1,\, t_2, \ldots\ldots)$$

2nd Experimental law. If all the masses are changed in the same ratio, the temperatures remaining the same, the final temperature is not altered.

The final temperature is thus a homogeneous function of the masses of degree 0, or algebraïcally:

$$T = Hom^0\,(m_1,\, m_2, \ldots\ldots\; t_1,\, t_2, \ldots\ldots)$$

Transforming this equation we may write for it:

$$T\,Hom_1^{\,n}\,(m_1, m_2, \ldots t_1, t_2, \ldots) = Hom_2^{\,n}\,(m_1, m_2, \ldots t_1, t_2, \ldots)$$

or:

$$Hom^n\,(m_1, m_2, \ldots t_1, t_2, \ldots T) = 0,$$

which equation expresses the same law in a different way.

3rd Experimental law. Before we can enuntiate this law we must imagine the following set of experiments.

(1) Take a subtance 1 at temperature t_1 and mix it with a substance 2 at temperature t_2. Let the final temperature be T. We have the relation:

$$Hom^{\,n}(m_1, m_2 . t_1, t_2, T) = 0 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

(2) Take a substance 3 at temperature t_3 and mix it with the same mass of 2 as was used in (1) at the same temperature. The resulting temperature will in general be different from T, but we may imagine the mass m_3 or the temperature t_3 to be varied, until the final temperature of the experiment is exactly the same as in (1). In that case we have the relation:

$$Hom^{\,n}(m_3, m_2 . t_3, t_2, T) = 0 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

(3) Take again a mass m_1 of substance 1 at t_1 and mix it with a substance 4 at the temperature t_4, regulating m_4 and t_4 until the final temperature is once more exactly T. The equation is now:

$$Hom^{\,n}(m_1, m_4 . t_1, t_4, T) = 0 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

(4) The fourth experiment consists in mixing m_3 at t_3 with m_4 at t_4. The final temperature will be found to be again exactly the same as in the first three experiments. Therefore:

$$Hom^{\,n}(m_3, m_4 . t_3, t_4, T) = 0 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

Thus if (1), (2) and (3) hold it will be found that (4) holds likewise. This law may now be stated in this way:

3rd Experimental law. If of 4 substances of given mass and temperature 1 and 3 produce the same change in 2, while 2 and 4 produce the same change in 1, then 4 produces the same change in 3 as 2.

From this law we shall now deduce the character of the function.

If (1), (2) and (3) are satisfied, (4) must also be satisfied. Hence if we eliminate m_1 from (1) and (3) and m_3 from (2) and (4), we must in both cases get the same relation between m_2 and m_4 and the temperatures.

Clearly then it is necessary that in eliminating m_1 from (1) and (3) we eliminate t_1 at the same time, as also everything that depends on special properties of substance 1, and in the same way that t_3 disappears when m_3 is eliminated from (2) and (4). Confining ourselves to the former elimination, and writing out (1) and (3) we have:

$$a_n m_1^n + a_{n-1} m_1^{n-1} m_2 + \dots a_1 m_1 m_2^{n-1} + a_0 m_2^n = 0 \dots (1)$$
$$a_n' m_1^n + a'_{n-1} m_1^{n-1} m_4 + \dots a_1' m_1 m_4^{n-1} + a'_0 m_4^n = 0 \dots (3)$$

The coefficients a might in general contain t_1, t_2 and T and depend upon the properties of 1 and 2; the coefficients a' contain t_1, t_4 and T and depend upon properties of 1 and 4. Even without going into the complete theory, however it will be seen that the elimination of m_1, and the simultaneous disappearance of t_1 from these equations is only possible in two special cases.

A. The terms containing both masses do not exist i. e.

$$a_{n-1} = a_{n-2} = \dots\dots = a_1 = 0$$

and

$$a'_{n-1} = a'_{n-2} = \dots\dots = a_1' = 0$$

and at the same time $a_n = a_n'$ i. e. a_n does not contain t_2 and is a function of t_1 and T and the properties of substance 1 only, not of substance 2; a_0 and a^1_0 on the contrary cannot contain t_1 or any constant depending on substance 1. In this case the equation would be:

$$a_n m_1^n + a_0 m_2^n = 0$$

or reducing to the first degree

$$b_1 m_1 + b_2 m_2 = 0 \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (a)$$

where b_1 and b_2 are again temperature-functions, depending on the properties of substances 1 and 2 and on the temperatures t_1, T and t_2, T respectively.

B. The equations are complete n[th] powers. In that case they may be

reduced to the first degree and, as will be seen, assume a form identical with (a) obtained in the former case.

In both cases therefore the homogeneous equation reduces to one of the first degree and the coefficient of each mass is a function of the original and final temperatures of that mass, and of the special properties of that substance only. The value of these coefficients has to be determined by experiment; simple observations show that their value rises as the change in temperature (t—T) of the mass increases and approaches, zero as t and T come nearer together. If in a mixing-experiment all the masses but one reduce to zero, the final temperature becomes the original temperature t of the remaining mass, and the equation shows that the coefficient for that mass must become zero at the same time. We may indicate the above properties of the functions by writing the equation thus:

$$m_1 f_1 (t_1 - T) + m_2 f_2 (t_2 - T) = 0.$$

In a similar way it may be shown that for more than two substances the equation would be:

$$\Sigma\, m\, f (t - T) = 0 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (C)$$

Returning for a moment to equations (1) to (4) the reader will easily see that in their simplified form they completely describe the result of experiment. In fact we have now:

$$m_1 f_1 (t_1 - T) + m_2 f_2 (t_2 - T) = 0 \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$
$$m_3 f_3 (t_3 - T) + m_2 f_2 (t_2 - T) = 0 \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$
$$m_1 f_1 (t_1 - T) + m_4 f_4 (t_4 - T) = 0 \ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$
$$m_3 f_3 (t_3 - T) + m_4 f_4 (t_4 - T) = 0 \ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

from which it follows that

$$(3) - (1) + (2) = (4)$$

an equation expressing the mutual dependence of the 4 experiments.

If we now want to introduce the conception of quantity of heat, we must define $f_1 (t_1 - T)$ as the quantity of heat which the unit of mass of the substance 1 gives off in cooling from t_1 to T and the equation (C) then expresses the law, that in mixing bodies of different temperatures the total quantity of heat remains constant.

This law thus appears quite independent of the approximate laws of mixing, on which it was originally based. There can be no doubt but that it would have taken a much longer time to be discovered, had it not been suggested in a natural way by the approximate laws.

However natural the law may seem to us now, it is in no way a self-evident law. Whether it is correct can only be settled by experiment, and the experiments suggested above might be used for the purpose. Other experiments may serve equally well, but those which I have indicated seemed to be the simplest.

Dundee, University College.
June 1901.

SUR UNE FORMULE EXACTE EXPRIMANT LA VARIATION DE b AVEC LE VOLUME

PAR

J. D. VAN DER WAALS.

Dans la formule:

$$\frac{b-b_0}{v-b} = f\left\{1-\left(\frac{b-b_0}{b_l-b_0}\right)^2\right\},$$

que j'ai donnée antérieurement [1]) pour représenter la variation de b avec le volume v, dans le cas d'une substance à molécules triatomiques, dont deux atomes ont des mouvements indépendants par rapport au centre de gravité du système, l'hypothèse que le facteur numérique f aurait une valeur constante, comprise entre 1 et 2, n'était qu'approchée.

Dans les pages suivantes je me propose de traiter d'une façon plus rigoureuse les équations d'équilibre qui ont conduit à la formule précédente.

Revenons donc aux équations:

$$\left(p+\frac{dP_v}{dv}+\frac{dP_1}{db_1}\right)(b_1-b_{01}) = RT$$

et

$$\left(p+\frac{dP_v}{dv}+\frac{dP_2}{db_2}\right)(b_2-b_{02}) = RT. \text{ [2])}$$

En vertu des hypothèses précédemment admises, nous pouvons encore les écrire:

---

[1]) *Arch. Néerl.*, (2), 4, 622, 1901.

[2]) *ibidem*, p. 619.

$$\left\{p + \frac{dP_v}{dv} + \alpha_1 (b_1 - b_{01})\right\}(b_1 - b_{01}) = RT$$

et

$$\left\{p + \frac{dP_v}{dv} + \alpha_2 (b_2 - b_{02})\right\}(b_2 - b_{02}) = RT.$$

Introduisant pour b_1 et b_2 les valeurs limites b_{l_1} et b_{l_2} que prennent ces grandeurs aux dilutions extrêmes, ces équations se réduisent à:

$$\frac{b_1 - b_{01}}{v - b} = 1 - \left(\frac{b_1 - b_{01}}{b_{l_1} - b_{01}}\right)^2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{(I)}$$

et

$$\frac{b_2 - b_{02}}{v - b} = 1 - \left(\frac{b_2 - b_{02}}{b_{l_2} - b_{02}}\right)^2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{(I}^1\text{)}$$

Si nous posons: $b_{l_1} - b_{01} = m\,(b_l - b_0)$, alors $b_{l_2} - b_{02} = (1-m)\,(b_l - b_0)$; de même, si $b_1 - b_{01} = n\,(b - b_0)$, $b_2 - b_{02} = (1-n)\,(b - b_0)$. Substituant ces valeurs dans (I) et (I¹), il vient:

$$n\left(\frac{b - b_0}{v - b}\right) = 1 - \frac{n^2}{m^2}\left(\frac{b - b_0}{b_l - b_0}\right)^2 \ldots\ldots\ldots\ldots \text{(II)}$$

et

$$(1-n)\left(\frac{b - b_0}{v - b}\right) = 1 - \left(\frac{1-n}{1-m}\right)^2\left(\frac{b - b_0}{b_l - b_0}\right)^2 \ldots\ldots \text{(II}^1\text{)}$$

Si nous éliminons maintenant n entre les équations (II) et (II¹), nous obtenons une équation qui, en dehors des grandeurs b_0, b_l et m, que l'on doit considérer comme données, ne contient plus que les variables b et v, et nous permet donc de calculer la valeur de b pour n'importe quel volume. Puisque n entre au second degré dans les deux équations, l'élimination n'est pas difficile, mais l'équation résultante ne convient pas bien pour juger de la variation de b avec le volume. On trouve notamment:

$$n = \frac{\left(\frac{b - b_0}{b_l - b_0}\right)^2 + (1-m)^2\left(\frac{b - b_0}{v - b}\right) + (2m - 1)}{2\left(\frac{b - b_0}{b_l - b_0}\right)^2 + \left[(1-m)^2 + m^2\right]\left(\frac{b - b_0}{v - b}\right)},$$

ou encore:

$$(1-n)=\frac{\left(\frac{b-b_0}{b_l-b_0}\right)^2+m^2\left(\frac{b-b_0}{v-b}\right)-(2m-1)}{2\left(\frac{b-b_0}{b_l-b_0}\right)^2+\left[(1-m)^2+m^2\right]\left(\frac{b-b_0}{v-b}\right)};$$

et la substitution de cette valeur de n dans (II), ou de $(1-n)$ dans (II[1]), donne la relation cherchée entre les variables b et v et les constantes b_l, b_0 et m.

On voit ainsi que la grandeur f de l'équation approchée est remplacée par cette autre m, dont la signification est nettement définie. Elle exprime notamment pour quelle part le mouvement de l'atome (1) contribue à l'augmentation de volume de la molécule.

Résolvons les équations (II) et (II[1]) par rapport à $\left(\frac{b-b_0}{b_l-b_0}\right)^2$ et $\left(\frac{b-b_0}{v-b}\right)$:

$$\left(\frac{b-b_0}{b_l-b_0}\right)^2=\frac{2n-1}{n\,(1-n)\left[\frac{1-n}{(1-m)^2}-\frac{n}{m^2}\right]} \quad \ldots\ldots\ (\mathrm{III})$$

et

$$\left(\frac{b-b_0}{v-b}\right)=\frac{\left(\frac{1-n}{1-m}\right)^2-\frac{n^2}{m^2}}{n\,(1-n)\left[\frac{1-n}{(1-m)^2}-\frac{n}{m^2}\right]} \quad \ldots\ldots\ (\mathrm{III}^1)$$

A dilution infinie $\frac{b-b_0}{v-b}=0$ et l'on doit avoir, d'après (III[1]), $n=m$, ce que l'on pouvait d'ailleurs déduire immédiatement des hypothèses précédentes.

D'autre part, au plus haut degré de condensation $\left(\frac{b-b_0}{b_l-b_0}\right)^2=0$ et l'équation (III) donne $2n-1=0$, d'où $n=\frac{1}{2}$. Nous déduisons de là, à propos de l'allure de la grandeur n, qu'elle commence par avoir la même valeur que m, pour s'approcher de plus en plus de la valeur $\frac{1}{2}$ à mesure que le degré de condensation s'élève. Cela signifie que les amplitudes des deux mouvements atomiques, quelque différentes qu'elles puissent être dans l'état de gaz parfait, se rapprochent aux hauts degrés de condensation de la matière pour s'identifier au volume limite. Pour en donner un exemple, nous supposerons que dans la molécule CO_2 à

l'état gazeux parfait l'amplitude du mouvement d'un des atomes O soit petite par rapport à celle de l'atome C, et que le mouvement du deuxième atome O soit considérable par rapport au groupe CO, ce qui entrainerait une scission de la molécule CO_2 en CO et O plutôt qu'en C et O_2; à des degrés de condensation élevés la probabilité de la scission en CO et O ne serait plus aussi grande et n'existerait même plus au volume limite.

Si nous admettons de représenter par m la plus grande fraction, $1-m$ est la plus petite et dans une molécule triatomique quelconque m aura une valeur comprise entre $\frac{1}{2}$ et 1. Comme cas limites nous pouvons poser $m = \frac{1}{2}$ ou $m = 1$. Si m était égal à $\frac{1}{2}$, l'expression trouvée plus haut pour n donnerait que n aussi reste constamment égal à $\frac{1}{2}$. Si $m = 1$, n aussi resterait égal à l'unité, mais à proprement parler cette hypothèse est inadmissible. Tout ce que l'on peut dire c'est que, à mesure que m est plus près de l'unité, il doit en être de même pour n au même degré de condensation; mais, quelque grande que soit la valeur de m à l'état gazeux parfait, au volume limite il faut que n soit descendu à $\frac{1}{2}$.

Les équations (III) et (III[1]) conviennent bien au calcul de valeurs correspondantes de b et v, du moment que m_1, b_0 et b_l sont connus. Posons par exemple $m = {}^5/_6$, donc $1-m = {}^1/_6$, et prenons pour n la valeur 0,8 encore peu inférieure à m; nous trouvons alors $\left(\frac{b-b_0}{b_l-b_0}\right)^2 = 0{,}62$ et $\left(\frac{b-b_0}{v-b}\right) = 0{,}536$. De la valeur $\frac{b-b_0}{b_l-b_0} = \sqrt{0{,}62}$ nous déduisons b, puis, au moyen de cette valeur et la valeur de l'expression $\frac{b-b_0}{v-b}$, nous pouvons calculer v. Bien que nous n'ayons encore pris pour n qu'une valeur un peu plus petite que m, le volume correspondant est déjà tres petit et de l'ordre de grandeur du volume critique. Si $n = \frac{1}{2}$, l'équation (III[1]) donne 2 pour valeur limite de $\frac{b-b_0}{v-b}$.

Si, à l'aide des équations (III) et (III[1]), nous calculons la valeur de la grandeur que nous avons antérieurement représentée par f, savoir:

$$\frac{\frac{b-b_0}{v-b}}{1-\left(\frac{b-b_0}{b_l-b_0}\right)^2},$$ nous trouvons:

$$f = \frac{\left(\frac{1-n}{1-m}\right)^2 - \frac{n^2}{m^2}}{n(1-n)\left[\frac{1-n}{(1-m)^2} - \frac{n}{m^2}\right] - (2n-1)}.$$

Cette grandeur est donc variable avec n. Pour $n = m$ elle prend la forme $\frac{0}{0}$, mais se réduit à $\frac{1}{m^2 + (1-m)^2}$. Pour $n = \frac{1}{2}$, $f = 2$. Si m même était $= \frac{1}{2}$, on aurait toujours $f = 2$ [1]). La valeur de f reste donc bien comprise entre 1 et 2, ainsi que nous l'avons admis dans l'examen approché de la question, mais elle n'est pas constante. L'influence de cette variabilité se fera surtout sentir dans la valeur de $\frac{db}{dv}$.

Cette valeur de $\frac{db}{dv}$ se déduit de l'équation:

$$\frac{b-b_0}{v-b} = 2 - \left[\frac{n^2}{m^2} + \frac{(1-n)^2}{(1-m)^2}\right]\left(\frac{b-b_0}{b_l-b_0}\right)^2,$$

que l'on obtient en additionnant membre à membre les équations (II) et (II[1]). Nous tirons de là:

$$\frac{db}{dv}\left\{\frac{b-b_0}{v-b} + \left(\frac{b-b_0}{v-b}\right)^2 + 2\left[\frac{n^2}{m^2} + \frac{(1-n)^2}{(1-m)^2}\right]\left(\frac{b-b_0}{b_l-b_0}\right)^2 - \right.$$
$$\left. 2\left[\frac{1-n}{(1-m)^2} - \frac{n}{m^2}\right]\left(\frac{b-b_0}{b_l-b_0}\right)^2\left(b-b_0\right)\frac{dn}{db}\right\} = \left(\frac{b-b_0}{v-b}\right)^2$$

L'équation (III) donne, pour éliminer $\frac{dn}{db}$,

$$2\left(\frac{b-b_0}{b_l-b_0}\right)^2 \frac{1}{b-b_0}\frac{db}{dn} =$$
$$\frac{n(1-n)\left\{\frac{1}{(1-m)^2} - \frac{1}{m^2}\right\} + (2n-1)^2\left\{\frac{1-n}{(1-m)^2} - \frac{n}{m^2}\right\}}{n^2(1-n)^2\left\{\frac{1-n}{(1-m)^2} - \frac{n}{m^2}\right\}^2},$$

d'où résulte que

---

[1]) La valeur de f peut encore être mise sous la forme:

$$\frac{1}{f} = mn + (1-m)(1-n) + \frac{(m-n)(2n-1)}{1 + \frac{m}{1-m}n + \frac{1-m}{m}(1-n)},$$

d'où l'on déduit immédiatement les valeurs pour $n = m$ et $n = \frac{1}{2}$.

$$\frac{db}{dv}=\cfrac{1}{1-\frac{v-b}{b-b_0}+4\left(\frac{v-b}{b-b_0}\right)^2\cfrac{n(1-n)\left[\frac{1}{(1-m)^2}-\frac{1}{m^2}\right]}{n(1-n)\left[\frac{1}{(1-m)^2}-\frac{1}{m^2}\right]+(2n-1)^2\left[\frac{1-n}{(1-m)^2}-\frac{n}{m^2}\right]}}$$

Pour $n=m$ le facteur de $4\left(\frac{v-b}{b-b_0}\right)^2$ prend la valeur $\frac{1}{1+(2m-1)^2}$, et cette valeur s'élève à 1 si n devient $=\frac{1}{2}$. Si donc $m=\frac{1}{2}$ ce facteur reste constamment égal à 1, et nous retrouvons pour $\frac{db}{dv}$ la valeur que nous avons trouvée précédemment en posant $f=2$. Cette valeur [1]) peut en effet, après quelques réductions effectuées à l'aide de la relation: $\frac{b-b_0}{v-b}=2-2\left(\frac{b-b_0}{b_l-b_0}\right)^2$, s'écrire sous la forme:

$$\frac{db}{dv}=\frac{1}{1-\frac{v-b}{b-b_0}+4\left(\frac{v-b}{b-b_0}\right)^2}.$$

Pour n_c, la valeur que prend n au point critique, la facteur de $4\left(\frac{v-b}{b-b_0}\right)^2$ n'est encore que fort peu supérieur à la valeur qu'il prend si l'on pose $n=m$. Avec $m=\frac{5}{6}$, le $\left(\frac{db}{dv}\right)_c$ ne différera donc que fort peu de:

$$\left(\frac{db}{dv}\right)_c=\frac{1}{1-\left(\frac{v-b}{b-b_0}\right)_c+2{,}8\left(\frac{v-b}{b-b_0}\right)_c^2}$$

L'abaissement du facteur 4 jusqu'à 2,8 aura pour influence que l'on trouvera un $\left(\frac{db}{dv}\right)_c$ un peu plus grand qu'avec l'équation approchée où $f=2$; et cette augmentation du $\left(\frac{db}{dv}\right)_c$ suffira peut-être à faire disparaître les écarts que nous avons trouvés pour CO_2 dans le travail précédent (p. 709).

---

[1]) *loc. cit.*, p. 624, équ. (6).

Le rapport $\frac{\beta}{\alpha}$ [1]) prend une forme très compliquée, d'où l'on peut toutefois tirer la même conclusion que précédemment, notamment que sa valeur doit être comprise entre 0 et 1. Si nous représentons par Φ le facteur de $4\frac{v-b}{b-b_0}$ dans l'expression de $\frac{db}{dv}$, nous trouvons pour $\frac{\beta}{\alpha}$ la valeur suivante:

$$\frac{\beta}{\alpha}=\frac{\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{v-b}{b-b_0}\right)+4\Phi\left(\frac{v-b}{b-b_0}\right)^2\right\}\left\{1-\frac{\left(\frac{v-b}{b-b_0}\right)}{-\left(\frac{v-b}{b-b_0}\right)+4\Phi\left(\frac{v-b}{b-b_0}\right)^2}\right\}}{1-\left(\frac{v-b}{b-b_0}\right)+4\Phi\left(\frac{v-b}{b-b_0}\right)^2}+$$

$$+\frac{2\left(\frac{v-b}{b-b_0}\right)^3\frac{\frac{d\Phi}{dn}(b-b_0)\frac{dn}{db}}{-\left(\frac{v-b}{b-b_0}\right)+4\Phi\left(\frac{v-b}{b-b_0}\right)^2}}{1-\left(\frac{v-b}{b-b_0}\right)+4\Phi\left(\frac{v-b}{b-b_0}\right)^2}$$

Si l'on veut examiner si l'allure que nous venons de trouver pour b peut en effet servir à représenter les observations p. ex. pour CO_2, on rencontre de très grandes difficultés. Il faut en premier lieu qu'on ait pu s'assurer jusqu'à quel point les observations sont exactes, et si les différences qui subsistent encore restent entre les limites des erreurs d'expérimentation. Il faut en second lieu partir d'une valeur absolument exacte de a pour obtenir une série de valeurs exactes de b. On connaîtra alors exactement la valeur de b_l, mais les observations aux petits volumes ne permettront que d'estimer la valeur de b_0. Quant à la valeur de m, les observations elles-mêmes ne nous apprendront rien à ce sujet.

Il y a pourtant moyen d'arriver à la connaissance de la valeur de m de la manière suivante. Les équations (II) et (II[1]) donnent ces autres:

$$m=\frac{n\left(\frac{b-b_0}{b_l-b_0}\right)}{\sqrt{\left\{1-n\frac{b-b_0}{v-b}\right\}}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (IV)$$

et

[1]) Voir *loc. cit.*, p. 257.

$$1-m=\frac{(1-n)\left(\frac{b-b_0}{b_l-b_0}\right)}{\sqrt{\left\{1-(1-n)\left(\frac{b-b_0}{v-b}\right)\right\}}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (\mathrm{IV}^1),$$

qui, additionnées membre à membre, donnent à leur tour:

$$1=\frac{n\left(\frac{b-b_0}{b_l-b_0}\right)}{\sqrt{\left\{1-n\left(\frac{b-b_0}{v-b}\right)\right\}}}+\frac{(1-n)\left(\frac{b-b_0}{b_l-b_0}\right)}{\sqrt{\left\{1-(1-n)\left(\frac{b-b_0}{v-b}\right)\right\}}} \quad \ldots\ldots \quad (\mathrm{V})$$

Or, du moment que l'on connaît b_0 et b_l, l'équation (V) permet de calculer la valeur de n qui correspond à n'importe quel système de valeurs de b et v; et alors m se déduit de l'équation (IV). D'après nos considérations on devrait trouver, pour tout système de valeurs de v et b, une seule et même valeur de m. Des calculs préliminaires m'ont permis de conclure que pour CO_2 la valeur de m ne différera pas considérablement de la valeur $^5/_6$ admise tantôt.

UEBER DIE VERTHEILUNG DER ENERGIE ZWISCHEN AETHER UND MATERIE.

VON

MAX PLANCK.

Vor Kurzem habe ich aus der Theorie der elektromagnetischen Strahlung eine Beziehung abgeleitet, welche das absolute Gewicht eines ponderabeln Molecüls, sowie auch die absolute electrische Ladung eines Ions oder Electrons mit derselben Genauigkeit zu berechnen gestattet, mit welcher die universellen Constanten der Wärmestrahlung eines schwarzen Körpers gemessen sind. [1]) Der physikalische Sinn dieser Beziehung besteht kurz gesagt in der Angabe eines allgemeinen Gesetzes welches die Vertheilung der Energie im stationären Zustand zwischen Aether u. Materie regelt. Dass überhaupt in einem mit electromagnetischer u. mechanischer Energie ausgestatteten, nach Aussen vollständig abgeschlossenen System im Laufe der Zeit eine ganz bestimmte Energievertheilung eintreten muss, folgt unmittelbar aus dem Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, unabhängig von jeder speziellen Annahme über die Einzelheiten der Bewegungs- und der Strahlungsvorgänge. Wie man aber das Gesetz dieser stationären Energievertheilung wirklich finden kann, darüber möchte ich im Folgenden, im Anschluss an meine genannte Arbeit, einige nähere Ausführungen machen, wobei es im Interesse einer zusammenhängenden Darstellung gestattet sein möge, manches schon Bekannte zu wiederholen.

Eins der wichtigsten Mittel zum tieferen Eindringen in die Eigenthümlichkeiten physikalischer u. chemischer Vorgänge von der theoreti-

---

[1]) M. Planck, Ann. d. Phys. 4, p. 564, 1901.

schen Seite her beruht auf einer gewissen Erweiterung bez. Verallgemeinerung der Bedingungen, welche wir als charakteristisch für den Zustand eines materiellen Systems ansehen. Die der wirklichen Beobachtung und Messung zugänglichen Zustände repräsentiren nach dieser Auffassung nur ganz spezielle, durch besondere Eigenschaften ausgezeichnete Fälle unter viel zahlreicheren u. viel allgemeineren Zuständen, die in der Natur von vorneherein ebensogut möglich sind, die sich aber der Beobachtung nicht, oder nicht so leicht, darbieten. Schon die reine Thermodynamik bietet Beispiele genug von solchen Zuständen, die man dort als „labil" oder „theoretisch" zu bezeichnen pflegt. Nehmen wir irgend ein chemisch vollkommen definirtes ruhendes Gas von gleichmässiger Dichte u. Temperatur, so wird der Zustand in der Regel durch Masse, Volumen und Temperatur als bestimmt anzunehmen sein. Aber in manchen Fällen ist es vortheilhaft, den Begriff des Zustandes noch allgemeiner zu fassen. Wenn z. B. das Gas theilweise Dissociation erleidet, wie Stickstoffsuperoxyd $N_2 O_4$, welches sich in zwei Molecüle NO_2 spaltet, so ist der Zustand, so weit er sich der Messung darbietet, immer noch vollkommen bestimmt durch Masse, Volumen u. Temperatur, aber dennoch betrachtet man in der Theorie ausser diesem Zustand, dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand, noch ganz andere, viel allgemeinere Zustände, nämlich solche, welche bei gegebener Masse, Volumen u. Temperatur des Gases noch einen ganz willkührlich gewählten Dissociationsgrad aufweisen, obwohl dieselben direct gar nicht zu beobachten sind. In jedem dieser theoretischen Zustände ist der Druck des Gases durch das Volumen, die Temperatur u. den Dissociationsgrad nach dem Avogadro'schen Satze bestimmt, u. der Gleichgewichtszustand, entsprechend einem bestimmten Dissociationsgrad u. einem bestimmten Druck, geht aus ihnen erst durch eine weitere besondere Bedingung, nämlich durch die des Minimums der freien Energie, hervor. Der Vortheil dieser Betrachtungsweise beruht darauf, dass man auf diesem Wege zu einem numerischen, mit der Erfahrung vergleichbaren Gesetz für die Abhängigkeit des Druckes u. des Dissociationsgrades von der Dichte u. der Temperatur gelangt.

Zu den beschriebenen rein theoretischen Zuständen gehören u. A. auch diejenigen, welche entstehen, wenn man eine Lösung, fest, flüssig oder gasförmig, durch passende Erwärmung u. Volumenvergrösserung ohne jede chemische Veränderung in den idealen Gaszustand übergehen lässt, welchen Prozess ich früher benutzt habe, um den vollständigen

Ausdruck der Entropie u. damit die thermodynamischen Eigenschaften einer verdünnten Lösung herzuleiten. [1])

Noch weiter in der bezeichneten Richtung geht die kinetische Theorie der Gase, auf die ich jetzt näher eingehen möchte, obwohl das Wesentliche der folgenden Bemerkungen durch die Forschungen von L. Boltzmann schon seit langer Zeit bekannt ist. [2]) Der Zustand eines bestimmten aus einfachen Atomen bestehenden, in einen bestimmten Raum eingeschlossenen Gasquantums ist nach der kinetischen Theorie noch nicht bestimmt durch die gesammte ihm mitgetheilte kinetische Energie, sondern erst durch die vollständige Kenntniss der Raum- u. der Geschwindigkeitsvertheilung, d. h. durch die Angabe der Zahl der Atome, deren Coordinaten u. Geschwindigkeitscomponenten je zwischen zwei bestimmten Grenzen liegen. Für den der Beobachtung zugänglichen stationären Zustand besteht allerdings nur eine ganz bestimmte Raumvertheilung, nämlich die gleichmässige, u. eine ganz bestimmte Geschwindigkeitsvertheilung, nämlich die Maxwell'sche, aber im Allgemeinen kann man das Vertheilungsgesetz, sowohl in Bezug auf den Raum als auch in Bezug auf die Geschwindigkeit, gänzlich willkührlich annehmen, und erst wenn dieses Gesetz gegeben ist, darf man den Zustand des Gases als vollkommen bestimmt ansehen. Jedem solchen beliebig gegebenen Zustand entspricht eine bestimmte Entropie, und das Maximum der Entropie liefert nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik die Bedingungen des stationären Zustandes. Daher kommt für die Auffindung des letzteren Alles darauf an, den allgemeinen Ausdruck der Entropie des Gases für irgend einen Zustand desselben zu kennen.

Es gibt nun, wie Boltzmann gezeigt hat, einen einfachen Satz, der für jeden beliebig gegebenen Zustand des Gases, d.h. für jedes beliebig gegebene Gesetz der Raum- u. der Geschwindigkeitsvertheilung die Entropie zu berechnen gestattet, u. der daher im Grunde als eine Erweiterung der Definition der Entropie über das Gebiet der reinen Thermodynamik hinaus in das der kinetischen Gastheorie anzusehen ist. Bedenkt man nämlich, dass von vorneherein genommen jedes einzelne

---

[1]) M. Planck, Wied. Ann. 32, p. 488, 1887

[2]) L. Boltzmann, hauptsächlich Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. zu Wien (II) 76, p. 373, 1877.

Atom des Gases jeden beliebigen Ort innerhalb des gegebenen Volumens einzunehmen u. jede beliebige Geschwindigkeit nach jeder beliebigen Richtung zu besitzen vermag, so erhellt, dass ein bestimmtes, willkührlich vorgeschriebenes Vertheilungsgesetz der Atome im Allgemeinen auf ungeheuer verschiedene Weise zu Stande kommen kann, je nachdem ein einzelnes ins Auge gefasstes Atom diesem oder jenem Raum- u. Geschwindigkeitsintervall angehört. Man denke sich das ganze Raumgebiet (Volumen des Gases) u. das ganze Geschwindigkeitsgebiet (für jede der drei Geschwindigkeitscomponenten das Intervall von $-\infty$ bis $+\infty$) in lauter gleiche kleine Theile zerlegt; dann bildet die Combination je eines der dreifach vielen Raumelemente mit je einem der dreifach vielen Geschwindigkeitselemente ein „Elementargebiet" des Raumes u. der Geschwindigkeit, und das gesammte Vertheilungsgesetz, mithin der Zustand des Gases, ist charakterisirt durch die Angabe der Zahl der Atome, welche auf jedes der vorhandenen Elementargebiete entfallen. Nennt man eine spezielle Vertheilung, bei welcher jedem einzelnen Atome ein ganz bestimmtes Elementargebiet zugeordnet ist, eine „Complexion", so umfasst der durch das vorgeschriebene Vertheilungsgesetz bestimmte Zustand des Gases im Allgemeinen eine sehr grosse, aber bestimmt angebbare Anzahl $\mathfrak{P}$ von verschiedenen Complexionen. Die Entropie S des Gases in einem beliebig gegebenen Zustand ist nun nach dem Boltzmann'schen Satze bis auf eine willkührlich zu wählende additive Constante proportional dem natürlichen Logarithmus der Zahl $\mathfrak{P}$ der diesem Zustand entsprechenden verschiedenen Complexionen:

$$S = k \log \mathfrak{P} + \text{const.}$$

Die Proportionalitätsconstante k hängt von der Einheit ab, mit welcher man die Temperatur misst. Würde man die Temperatur eines Gases direct gleich der mittleren Energie eines Atoms setzen, so wäre $k = \frac{2}{3}$. Da aber die Einheit der Temperatur durch die conventionelle Festsetzung geregelt ist, dass der Abstand des Siedepunkts vom Gefrierpunkt für Wasser $= 100$, so ist die Constante k von der Dimension einer Energie dividirt durch eine Temperatur.

Um den angeführten Satz noch in etwas anderer Weise, als es Boltzmann gethan hat, zu illustriren, berechnen wir als Beispiel die Entropie eines Gases für einen fingirten Fall. Es seien 10 Atome vorhanden und 7 Elementargebiete des Raumes u. der Geschwindigkeit. Das den

Zustand des Gases bestimmende Vertheilungsgesetz sei nun derart gegeben, dass von den 10 Atomen

1	Atom	im	1.	Elementargebiet
2	Atome	„	2.	„
0	„	„	3.	„
0	„	„	4.	„
1	„	„	5.	„
4	„	„	6.	„
2	„	„	7.	„ liegen.

Dann ist zunächst die Zahl $\mathfrak{P}$ der verschiedenen Complexionen zu berechnen, welche das gegebene Vertheilungsgesetz liefern. Jede einzelne Complexion lässt sich offenbar in folgender Weise durch ein Ziffernbild versinnlichen. Wir bezeichnen die einzelnen Atome mit den Ziffern 1 bis 10, und schreiben diese Ziffern der Reihe nach nebeneinander. Um nun eine bestimmte Complexion auszudrücken, setzen wir unter jede Atomziffer die Nummer desjenigen Elementargebiets, welchem das betr. Atom bei dieser Complexion angehört, also z. B.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
6	1	7	5	6	2	2	6	6	7

Hier kommt die Nummer 1 einmal, die Nummer 2 zweimal, die Nummer 3 und 4 keinmal, die Nummer 5 einmal, die Nummer 6 viermal, u. die Nummer 7 zweimal vor, gerade wie es im Vertheilungsgesetz vorgeschrieben ist. Jede Complexion besitzt, wie man sieht, ihr besonderes Ziffernbild, u. die Anzahl aller möglichen verschiedenen Complexionen ist daher gleich der Anzahl aller möglichen verschiedenen Ziffernbilder, d. h. gleich der Zahl der Permutationen von 10 Elementen, unter denen 4 von einer Art, 2 von einer anderen Art, und 2 von einer dritten Art einander gleich sind. Also:

$$\mathfrak{P} = \frac{10!}{1!\,2!\,0!\,0!\,1!\,4!\,2!} = 37800$$

Daher ist die Entropie des Gases in dem gegebenen Zustand:

$$S = k \log 37800 + \text{const.}$$

Nach dem Schema dieser Berechnung lässt sich leicht der allgemeine

Ausdruck für die Entropie eines aus N Atomen bestehenden Gases in einem beliebig gegebenen Zustand ableiten. Sei die Zahl der Atome, deren Coordinaten und Geschwindigkeitscomponenten zwischen den Werthen

$$\begin{array}{lll} x \text{ und } x+dx, & y \text{ und } y+dy, & z \text{ und } z+dz \\ \xi \quad ,, \quad \xi+d\xi. & \eta \quad ,, \quad \eta+d\eta, & \zeta \quad ,, \quad \zeta+d\zeta \end{array}$$

liegen, gegeben durch den Ausdruck:

$$f(x, y, z, \xi, \eta, \zeta)\, dx\, dy\, dz\, d\xi\, d\eta\, d\zeta,$$

wobei

$$dx\, dy\, dz\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = d\sigma$$

die Grösse eines Elementargebiets der Coordinaten und Geschwindigkeiten bezeichnet, so ist durch die Function f der Zustand des Gases bestimmt. Die Anzahl der möglichen verschiedenen Complexionen ist dann, wie oben:

$$\mathfrak{P} = \frac{N!}{\pi\,(f(x, y, z, \xi, \eta, \xi)\, d\sigma)!}$$

wobei das Zeichen π das Produkt über alle Elementargebiete $d\sigma$ bedeutet. Die Entropie des Gases ergibt sich dabei, unter besonderer Berücksichtigung des Umstandes, dass in einem Elementargebiete sich immer noch viele Atome befinden und dass alle Elementargebiete gleich gross sind, zu [1]):

$$S = k \log \mathfrak{P} + const.$$

$$S = const. - k \int f. \log f.\, d\sigma$$

Zur Prüfung der allgemeinen Zulässigkeit dieses Ausdrucks und zugleich zur Bestimmung der Constanten k dient die Berechnung von S für den stationären Zustand des Gases und Identificirung dieser Grösse mit der aus der Thermodynamik bekannten Clausius'schen Entropie.

Das Gesetz der stationären Raum- u. Geschwindigkeitsvertheilung wird durch diejenige Function f ausgedrückt, welche die Entropie S bei gegebenen Atomzahl:

---

[1]) L, Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie, 1, p. 42, 1896.

$$N = \int f\, d\sigma,$$

gegebenem Gesammtvolumen V, und gegebener Gesammtenergie:

$$U = \frac{m}{2} \int (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) f\, d\sigma$$

(m Masse eines Atoms)

zu einem Maximum macht. Diese Bedingung ergibt nach den Regeln der Variationsrechnung:

$$f = \alpha . e^{-\beta (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}$$

wobei:

$$\alpha = \frac{N}{V} \cdot \left(\frac{3\, mN}{4\, \pi\, U}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$\beta = \frac{3\, mN}{4\, U}$$

und daraus folgt der Maximalwerth von S:

$$S = const. + k N \left(\tfrac{3}{2} \log U + \log V\right)$$

Nun ist andererseits die thermodynamisch definirte Entropie eines im Gleichgewichtszustand befindlichen, aus n gr. Atomen bestehenden Gases vom Volumen V und der Temperatur ϑ:

$$S = const. + n\, (c_v \log \vartheta + R \log V)$$

R bedeutet die sog. absolute Gasconstante ($8{,}31 . 10^7$ für $O = 16$), c_v die Wärmecapacität eines gr. Atoms bei constantem Volumen im mechanischen Maasse. Da nun erstens ϑ proportional U und zweitens bei einatomigen Gasen:

$$c_v : R = 3 : 2$$

so findet absolute Uebereinstimmung zwischen beiden Formeln für S statt, wenn gesetzt wird:

$$n\, R = k\, N$$

Bezeichnen wir also das von der Natur des Gases unabhängige Verhältniss der Masse eines Atoms zur Masse des gr. Atoms mit ω, so ist

$$\frac{n}{N} = \omega$$

$$k = \omega R$$

und der allgemeine Ausdruck für die Entropie, in mechanischem Maasse, wird:

$$S = \omega R \log \mathfrak{P} + const.$$

So lange ω unbekannt ist, lassen sich die beiden Factoren ω und $\log \mathfrak{P}$ nicht einzeln berechnen, sondern nur ihr Produkt.

Eine besondere Anschaulichkeit gewinnt die Grösse der Entropie durch die Einführung des Begriffes der Wahrscheinlichkeit. Da nämlich die Zahl $\mathfrak{P}$ aller möglichen verschiedenen Complexionen, welche einem bestimmten Zustand entsprechen, zugleich die Wahrscheinlichkeit dieses Zustandes angibt, so kann man allgemein sagen, dass die Entropie des Gases in irgend einem Zustand ein Maass ist für die Wahrscheinlichkeit dieses Zustandes und dass der stationäre Zustand durch den grössten Werth der Wahrscheinlichkeit ausgezeichnet ist.

Gehen wir nun von der kinetischen Gastheorie zur Theorie der Wärmestrahlung über, die wir als einen electromagnetischen Vorgang auffassen, so treffen wir in gewissem Sinn ganz ähnliche Verhältnisse an. Auch hier hat es sich für die Ableitung des stationären Strahlungszustandes von Vortheil erwiesen, zunächst von viel allgemeineren Zuständen auszugehen, die durch ganz beliebige Vertheilungen der electromagnetischen Energie charakterisirt sind, sowohl im frei durchstrahlten Felde (Vacuum) als auch in mitschwingenden, absorbirenden und emittirenden Resonatoren, deren Schwingungsenergie wir der Einfachheit halber auch mit zur electromagnetischen Energie rechnen wollen. Jedem solchen durch eine willkührlich vorgeschriebene Energievertheilung definirten Zustand entspricht eine bestimmte Entropie, u. das Maximum dieser Entropie ergibt den Zustand der stationären, sogenannten normalen Energievertheilung, wie sie im Spectrum eines schwarzen Körpers auftritt. Der allgemeine Ausdruck der Entropie lässt sich durch ein dem oben geschilderten ganz ähnliches Wahrscheinlichkeitsverfahren finden. Wir betrachten im Folgenden nur die Vertheilung der Energie auf einzelne, u. zwar lineare Resonatoren von bestimmter Eigenperiode. Es seien $N_1, N_2, N_3, \ldots$ die Zahlen der im Ganzen vorhandenen Resonatoren,

je mit der Eigenperiode $\nu_1, \nu_2, \nu_3 \ldots$ und die Energievertheilung unter ihnen sei in der Art vorgeschrieben, dass auf jede einzelne Gattung, d. h. auf die Resonatoren je einer Eigenperiode, eine nach Willkühr bestimmte Schwingungsenergie U_1, U_2, $U_3, \ldots$ entfällt. Dann entspricht der Vertheilung der Energie U_1 auf die N_1 Resonatoren der ersten Gattung eine in ganz bestimmter Weise [1]) zu berechnende Anzahl von möglichen Complexionen $\mathfrak{R}_1$, ebenso der Vertheilung der Energie U_2 auf die N_2 Resonatoren der zweiten Gattung eine bestimmte Complexionszahl $\mathfrak{R}_2$, u. s. w., so dass, da jede Complexion innerhalb einer Resonatorgattung mit jeder beliebigen anderen innerhalb einer anderen Gattung combinirt werden kann, die gesammte vorgeschriebene Energievertheilung auf

$$\mathfrak{R}_1 \,.\, \mathfrak{R}_2 \,.\, \mathfrak{R}_3 \ldots = \mathfrak{R}$$

verschiedene Arten zu Stande kommen kann.

Auch hier hat sich nun wieder der Satz als gültig erwiesen, dass in jedem Falle die Entropie des durch die vorgeschriebene Energievertheilung definirten Zustandes bis auf eine willkührliche additive Constante proportional ist dem natürlichen Logarithmus der dem Zustand entsprechenden Gesammtzahl von Complexionen:

$$S = k \log \mathfrak{R} + const.$$

wobei

$$k = 1{,}346 \,.\, 10^{-16} \frac{erg}{grad}$$

Daher gibt auch hier die Entropie durch ihre Grösse ein Maass für die Wahrscheinlichkeit irgend einer beliebig vorgenommenen Vertheilung, u. der Zustand der stationären Vertheilung ist unter allen anderen durch die grösste Wahrscheinlichkeit ausgezeichnet.

Nachdem wir nun einerseits die Vertheilung der mechanischen Energie zwischen bewegten Atomen, andererseits die Vertheilung der electromagnetischen Energie zwischen schwingenden Resonatoren erörtert haben, wenden wir uns nunmehr schliesslich zu der Frage nach der stationären Vertheilung der Energie in einem System, welches sowohl mechanisch bewegte Atome, als auch electromagnetisch schwingende

---

[1]) M. Planck, *Verhandl. d. Deutsch. physikal. Gesellschaft*, 2, p. 239, 1900 oder *Ann. d. Phys.* 4, p. 557, 1901.

Resonatoren enthält [1]), und kehren somit zurück zu dem im Titel dieser Schrift bezeichneten Problem der Energievertheilung zwischen Materie u. Aether. Es frägt sich also, welcher Bruchtheil der gesammten Energie eines nach Aussen vollständig abgeschlossenen Systems in dem vom zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie geforderten stationären Endzustand als mechanische Energie im Sinne der kinetischen Gastheorie, welcher Bruchtheil als electromagnetische Energie im Sinne der electromagnetischen Strahlungstheorie auftritt.

Selbstverständlich können wir auch hier wieder zunächst von einer ganz beliebigen Vertheilung ausgehen. Jedem Zustand, welcher durch eine willkührlich vorgeschriebene Raum- und Geschwindigkeitsvertheilung zwischen den Atomen u. Energievertheilung zwischen den Resonatoren bestimmt ist, wird eine ganz bestimmte Gesammt-Entropie entsprechen, u. diese Gesammt-Entropie wird gegeben sein durch die Summe:

$$S = \omega R \log \mathfrak{P} + k \log \mathfrak{R} + \text{const.}$$

wobei der erste Summand die oben behandelte mechanische Entropie, der zweite die electromagnetische Entropie vorstellt, welche Grössen beide nach Maassgabe der oben gemachten Auseinandersetzungen in ganz bestimmter Weise zu berechnen sind, da ja der Vertheilungszustand als vollständig bekannt angenommen ist. Nach dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie wird dann unter allen bei einer bestimmten Gesammt-Energie des Systems überhaupt möglichen Zuständen der stationäre Zustand durch das Maximum von S ausgezeichnet sein.

Nun haben wir oben gesehen, dass die mechanische Entropie eines Gases in irgend einem Zustand ganz allgemein ein Maass der Wahrscheinlichkeit dieses Zustandes darstellt, ferner dass genau dasselbe gilt für die electromagnetische Entropie eines Systems von Resonatoren. Da ist die Folgerung nicht abzuweisen, dass diese beiden an sich schon sehr allgemeinen, in zwei ganz verschiedenen Gebieten der Physik genau in gleicher Weise wiederkehrenden Beziehungen zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit einen gemeinsamen Ursprung haben, u. dieser kann nur in folgendem vollständig allgemeinen Satze liegen:

Die Entropie eines Systems in irgend einem Zustand hängt nur ab von der Wahrscheinlichkeit dieses Zustands.

---

[1]) Die Frage, ob die Resonatoren mit den Atomen identisch sind, kann hier ganz offen bleiben.

Dann würde zugleich auch der zweite Hauptsatz der Thermodynamik, der Satz der Vermehrung der Entropie, welcher ja auch nicht blos für ruhende und strahlende Wärme einzeln, sondern ebenso für die Wechselwirkungen beider Vorgänge gilt, in jedem Falle eine direkt anschauliche Bedeutung bekommen, indem dann der thermodynamische Gleichgewichtszustand jedes Systems immer zugleich auch der wahrscheinlichste Zustand desselben ist. Nimmt man aber diesen Satz als richtig an — und ohne ihn dürfte meiner Meinung nach der Zusammenhang zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit überhaupt nicht aufrecht zu erhalten sein — so folgt, dass der Wert von S nur von dem Produkt der Complexionen $\mathfrak{P}.\ \mathfrak{R}$ abhängen kann; denn da nach der electromagnetischen Theorie der Strahlung die mechanischen u. die electromagnetischen Complexionen ganz unabhängig von einander sind, so ist die Wahrscheinlichkeit des zusammengesetzten Zustandes gleich dem Produkt der Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Zustände. Es muss also gelten:

$$\omega R = k$$

Dann ist:

$$S = k \log (\mathfrak{P} \mathfrak{R}) + \text{const.}$$

und der aus der Wärmestrahlung berechnete, oben angegebene Werth von k gilt vollständig allgemein für die Definition der Entropie aus der Wahrscheinlichkeit, auch in der kinetischen Gastheorie. Die am Anfang aufgeworfene Frage nach der Vertheilung der Energie zwischen Aether und Materie beantwortet sich dann dahin, dass diejenige Vertheilung die stabile ist, welche die grösste Anzahl von Complexionen, mechanische u. electromagnetische zusammen genommen, zulässt. Die Verallgemeinerung dieses Resultats auf mehratomige Molecüle, sowie auf die Strahlung im freien Aether und auf complicirter gebaute Resonatoren dürfte keine principiellen Schwierigkeiten mehr bieten, wenn auch die praktische Durchführung zum Theil noch unthunlich sein wird.

Aus der letzten Gleichung folgt:

$$\omega = \frac{k}{R} = \frac{1,346 . 10^{-16}}{8,31 . 10^{7}} = 1,62.10^{-24}$$

d. h. die Masse eines Atoms oder Molecüls ist das $1.62.10^{-24}$ fache der Masse des gr. Atoms oder gr. Molecüls.

Das Elementarquantum der Electricität, d. h. die electrische Ladung eines einwerthigen Ions, ergibt sich hieraus, electrostatisch gemessen, zu:

$$e = 1{,}62.10^{-24}.\ 9654.3.10^{10} = 4{,}69.10^{-10}$$

Jede Verbesserung des Werthes der Strahlungsconstanten k wird nach dieser Theorie immer zugleich auch eine verfeinerte Messung des absoluten Gewichts der Atome u. der absoluten Grösse des electrischen Elementarquantums darstellen.

EIN BEITRAG ZUR KENNTNIS DER METALLE DER CERIUMGRUPPE.

VON

H. BEHRENS.

---

1. Abgrenzung der Gruppe.
2. Vorkommen und Abscheidung der Ceritmetalle.
3. Nachweis neben anderen seltenen Metallen.
4. Verhalten zu organischen Säuren.
5. Kritik der üblichen Scheidungsmethoden.
6. Versuche zu wirksamerer Scheidung.

1.

Die Zusammenfassung der Metalle, von welchen hier gehandelt werden soll, unter der Benennung „Ceritmetalle" hat einen historischen Grund. Man ist zu diesen Metallen durch weitere Zerlegung des Ceroxyds gelangt, das i. J. 1803 durch Klaproth und durch Berzelius aus dem Cerit abgeschieden wurde. Mosander wies (1839 und 1842) in Berzelius' Ceroxyd zwei neue Oxyde nach, die er als Lanthanoxyd und Didymoxyd benannte. Vom Didymoxyd sind sodann abgetrennt worden: Samariumoxyd (durch Lecoq de Boisbaudran) und Decipiumoxyd (durch delafontaine), das letztere meist unter den Gadolinitoxyden aufgeführt. Endlich gelang Auer v. Welsbach i. J 1885 die Zerlegung des Didyms, das nunmehr als ein Gemenge von Praseodym und Neodym gelten musste.

Zu einer übereinstimmenden Abgrenzung, unter der Benennung „Metalle der Ceriumgruppe" gelangt man, von analytischem Standpunkt ausgehend, durch Zusammenstellung gemeinsamer Reaktionen. Die

5*

Sulfate der oben aufgezählten Metalle zeigen die ungewöhnliche Eigenschaft, dass ihre Löslichkeit in Wasser mit steigender Temperatur abnimmt. Sie kommen hierdurch neben das Thorium zu stehen, dessen Sulfat dieselbe Eigenschaft in stärkstem Maasse zeigt. Schärfere Abgrenzung gestatten die schwerlöslichen Doppelsulfate mit Kalium und Natrium. Sie treten, im Gegensatz zu den entsprechenden Doppelsulfaten des Thoriums, des Zirkoniums und der Gadolinitmetalle, stets in gut ausgebildeten Kryställchen auf, überdies ist ihre Krystallform für alle Metalle der Gruppe dieselbe. Abgrenzung in demselben Umfange erhält man durch die schwer löslichen und willig krystallisierenden Formiate. Ihre Krystallform ist das recht selten vorkommende Pentagondodekaeder, ausserdem sind die Krystalle durch abnormale Doppelbrechung ausgezeichnet, welche sie als gesetzmässig gebaute Aggregate ungleichaxiger Subindividuen erkennen lässt. Die Oxalate, welche für die Reindarstellung der Ceritoxyde von grosser Bedeutung sind, kommen für die Abgrenzung der Ceriumgruppe nicht in Betracht, da schwerlösliche und gut krystallisierende Oxalate auch in anderen Gruppe (Bariumgruppe, Magnesiumgruppe) anzutreffen sind. Aehnlich ist es mit den weiter unten zu besprechenden Succinaten bestellt.

Mit der Gruppierung nach dem chemischen Verhalten steht die Verteilung der Ceritmetalle nach ihren Atomgewichten in auffallendem Widerspruch. Das Lanthan (Atomgew. 138) findet sich in der dritten Gruppe des periodischen Systems, Cerium (140) in der vierten, Praseodym (141) und Neodym (144) in der fünften und sechsten, Samarium (150) in der siebenten. Das Lanthan hat seine Stelle zwischen Yttrium und Ytterbium erhalten, das Praseodym zwischen Niob und Tantal, das Neodym zwischen Molybdän und Wolfram, das Samarium unter Mangan und Jod. Will man Ernst machen mit der Forderung des Gesetzes der Periodizität, welches besagt: dass die Eigenschaften der Elemente periodische Funktionen ihrer Atomgewichte sind, so hält es schwer, sich mit dieser Verteilung abzufinden, die festgestellte Beziehungen zwischen den Elementen ausser Acht lässt und unzuverlässigen Zahlenangaben zuliebe die Metalle der Ceriumgruppe zwischen Elemente einschiebt, mit denen sie nichts gemein haben. [1]) Um sich von der

---

[1]) Zwischen Y und Yb stehend, dürfte La kein schwerlösliches Formiat liefern und keine krystallisierenden Doppelsulfate, ferner müssten Praseodym, Neodym und Samarium säurebildende Metalle sein, und zwar derart, dass *Nd* mit *Pr* und *Ce* komplexe Säuren bilden könnte.

Reinheit der Präparate zu überzeugen, die zur Ermittelung der Atomgewichte benutzt worden sind, hat man im besten Fall sich begnügt, festzustellen, dass die Atomgewichte durch abermalige fraktionierte Fällung oder Krystallisation nicht erheblich abgeändert würden. [1]) Wie nun, wenn die Atomgewichte so wenig von einander abweichen, wie die des Lanthans (138.2) und des Ceriums (140.2)? Es wird Zeit, für Präparate, die zur Bestimmung des Atomgewichts eines Elements verwendet werden sollen, die Anforderung zu stellen, das von allen gut krystallisierenden Verbindungen desselben die Homogeneität festgestellt werde, und dass zu diesem Ende alle Hilfsmittel herbeigezogen werden, welche die mikrochemische Analyse und die mikroskopische Mineraluntersuchung in dem letzten Jahrzehnt an die Hand gegeben hat. Das will sagen: es muss, nicht etwa von einer, sonder wo möglich von allen charakteristischen Verbindungen [2]) des Elements festgestellt werden, dass in den Präparaten nur *einerlei* Krystalle vorkommen, keine Individuen von abweichender Krystallform oder abweichendem optischem Verhalten (Farbe, Polychroismus, Brechungsindices in gewöhnlichem und in polarisiertem Licht). Es wird sich alsbald zeigen, dass dieser Anforderung, die gewiss nicht unbillig genannt werden kann, keine der in Anwendung gebrachten Scheidungsmethoden Genüge leistet.

2.

Mineralien, welche Metalle der Ceriumgruppe enthalten, sind ziemlich zahlreich. Als Bestandteile der Ceriumepidote (Orthit und Allanit)

---

[1]) Als Proben des kritischen Verfahrens bei Beurteilung der Reinheit von Präparaten mögen die folgenden Auszüge eine Stelle finden. Cl. Winkler (Zeitschr. f. anal. Ch. 4 417) schliesst auf die Reinheit seines Ceroxydes aus dem Umstand, dass das ausgezogene Didymsulfat nur rote Krystalle lieferte, während doch La u. s. w. von dem Ce festgehalten sein konnten. Meyer und Marckwald (B. d. d. ch. G. 1900,3,3003) begnügen sich mit Umkrystallisieren von Ceriammoniumnitrat und spektralanalytischer Prüfung auf Di. Von dem Didymsulfat wird angegeben, dass man durch Erwärmen der kalt gesättigten Lösung kein Lanthansulfat habe abscheiden können und auf die weisse Farbe des Lanthanoxalats wird der gewagte Schluss gebaut, dass es bis auf geringe Spuren frei von Di und anderen bunten Erden gewesen sein müsse.

[2]) Verunreinigung von Cerium durch Lanthan würde nicht in Präparaten von Doppelsulfaten, von Oxalat, von Formiat zum Vorschein kommen, wohl aber in Präparaten von Succinat oder Benzoat.

sind die Ceritmetalle streng genommen nicht als seltene Metalle zu bezeichnen. Auch der Monazit scheint in kleiner Menge recht häufig als Gemengteil granitischer Gesteine vorzukommen. Für die Darstellung von Präparaten ist die Wahl der Materialien ziemlich beschränkt. Als solche kommen in Betracht: Cerit, gewaschener Monazitsand und vor allem die Abfälle von der fabrikmässigen Darstellung von Thoriumnitrat, die als technisches Ceriumoxalat und technisches Ceriumkarbonat in den Handel kommen. Cerit und Monazit werden in Pulverform leicht durch heisse Schwefelsäure zersetzt. Handelt es sich um Cerit, so kann man, wenn es auf einen Verlust an Ceritmetallen nicht ankommt, die Masse bis zu beginnender Rotglut erhitzen und sie eine Viertelstunde auf dieser Temperatur halten, um den grössten Teil des Eisens und Calciums fortzuschaffen. Ersteres bleibt bei dem Einrühren der erkalteten und gepulverten Masse in kaltes Wasser als Ferrioxyd und basisches Ferrisulfat, letzteres als Calcium-Cerosulfat zurück. Für Monazit ist dieses Verfahren nicht statthaft, da bei Glühhitze Rückbildung von Phosphaten eintreten würde. Aus der Lösung sind zunächst mit Hilfe von Schwefelwasserstoff verunreinigende Schwermetalle fortzuschaffen, die vor allem in Cerit recht oft und in nicht unbeträchtlicher Menge vorkommen. Die von Marx empfohlene Abscheidung von Sulfaten der Ceritmetalle durch Erhitzen der kalt gesättigten Lösung bietet nur dann Vorteile, wenn man den Anteil, welcher in der abgegossenen Flüssigkeit und dem Waschwasser gelöst bleibt, verloren geben will. Sonst ist sofortige Fällung mit Oxalsäure vorzuziehen, obschon diese mit den Ceritmetallen den grössten Teil des Mangans und das noch in Lösung befindliche Calcium niederschlägt. Gegenwärtig wird man sich in chemischen Laboratorien nur ausnahmsweise noch an die Verarbeitung von Cerit machen, in der Regel wird man von Oxalat oder Karbonat der chemischen Fabriken ausgehen. Nach Meyer und Marckwald (B. 1900, 3, 3005) kann man die Oxalate durch Erwärmen mit dem doppelten Gewicht konzentrierter Salpetersäure in Nitrate überführen. Chloride erhält man durch Glühen der Oxalate und Erwärmen des Rückstandes mit konzentrierter Salzsäure. Aus der Lösung der Nitrate oder Chloride werden sodann mittelst Natriumformiat Formiate der Ceritmetalle gefällt, wobei Calcium und Mangan in Lösung bleiben. Die Formiate können behufs völliger Reinigung aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert werden.

3.

Bei der Darstellung der Formiate werden nicht allein Calcium und Mangan von den Metallen der Ceriumgruppe geschieden, sondern auch Thorium, Zirkonium und die Metalle der Yttriumgruppe, so dass diese Methode der Reinigung sich durch Einfachheit und Zeitersparnis empfiehlt. Um Zirkonium mit Sicherheit in Lösung zu halten, hat man für ein wenig freie Ameisensäure zu sorgen. Handelt es sich hingegen um den Nachweis kleiner Mengen von Oxyden der Ceriumgruppe neben grösseren Mengen anderer seltener Erden, so kann man sich nicht unbedingt auf die Formiate verlassen, deren Löslichkeit zwischen 1 : 120 und 1 : 400 liegt. Die Lösungen fallen meist so verdünnt aus, dass die Krystallisation der Formiate durch Konzentrieren erzwungen werden muss und hierbei können, wenn hochgradige Verunreinigung vorliegt, Nädelchen an Stelle der charakteristischen Pentagondodekaeder auftreten. In derartigen Fällen ist es rätlicher, die begleitenden Metalle als schwerlösliche Verbindungen abzuscheiden. Thoriumoxalat kann nach dem oben angeführten Verfahren von Meyer und Marckwald abgeschieden werden, da es durch Abdampfen mit Salpetersäure nicht oxydiert wird. Oder man erhitzt vorsichtig bis zur Zersetzung der Oxalate und erwärmt die Oxyde mit konzentrierter Salzsäure. Hierbei entsteht Metathoriumchlorid (Bahr's Wasiumchlorid), das mit Salzsäure ausgewaschen und danach in Wasser gelöst und in beliebige andere Thoriumverbindungen übergeführt werden kann. Zirkonium kann in Oxalaten der Gruppe um welche es sich handelt, nicht in beträchtlicher Menge zugegen sein. Es wird am besten durch wiederholte Fällung mit Uebermaass von Oxalsäure beseitigt, worin Zirkoniumoxalat ziemlich leicht löslich ist. Schärfer, aber weniger bequem ist die Scheidung mit Fluorwasserstoff. Für die Scheidung von den Metallen der Yttriumgruppe wird Fällung mit Natriumsulfat oder mit Uebermaass von Ammoniumkarbonat angegeben. Beide Methoden sind nicht leicht auszuführen, wenn es sich um kleine Mengen der Ceritmetalle handelt. Der Niederschlag wird dann in der Regel eine ansehnliche Quantität der Gadolinitmetalle enthalten. Es ist in solchem Falle sicherer, den grössten Teil der letzteren mittelst Ammoniumlaktat und ein wenig freier Milchsäure abzuscheiden. Die Fällung erfolgt nicht augenblicklich, sie kann durch gelindes Erwärmen beschleunigt werden. Thorium und die Ceritmetalle

werden nicht gefällt, dagegen scheidet sich Zirkoniumlaktat fast gleichzeitig mit den Laktaten der Yttriummetalle in feinen Flocken ab, die leicht von den Stäbchen und sternförmigen Aggregaten der anderen Laktate zu unterscheiden sind. Will man die Metalle der Ceriumgruppe fällen und die der Yttriumgruppe in Lösung halten, so ist dies mit Hilfe von Ammoniumsalicylat oder Ammoniumformiat zu erreichen. Zu beachten ist, dass durch Salicylate Thorium und Zirkonium mit den Metallen der Ceriumgruppe gefällt werden. Die Salicylate der letzteren erscheinen als Stäbchen und Sternchen (100—150 mik.), die von Thorium und Zirkonium als Körnchen und als Pulver.

4.

1. Formiate. Schwer löslich, in pentagondodekaedrischen, lebhaft polarisierenden Scheinkrystallen (50—70 mik.), aus verunreinigten Lösungen in straligen Scheiben (80—120 mik.) mit schönem Polarisationskreuz, bisweilen auch in kleinen Stäbchen sich abscheidend. Die Fällung kann in Lösungen der Ceritmetalle in starken Säuren durch Zusatz von Natrium-oder Ammoniumformiat bewirkt werden, in Lösungen der Acetate durch Ameisensäure. Sie wird durch Erwärmen beschleunigt. Die Löslichkeit in Wasser ist nach Cleve für Lanthanformiat 1 : 421, für Ceriumformiat 1 : 360, für Didymformiat 1 : 220. Für letzteres hat Marignac Zahlenwerte zwischen 1 : 128 und 1 : 160 erhalten und schreibt dies der Neigung zu Uebersättigung zu. Es wird zum guten Teil durch das ungleiche Verhalten der beiden Didymkomponenten verursacht worden sein. Mischt man eine Lösung von Ceritoxyden in Essigsäure mit einer unzureichenden Quantität Ameisensäure und erwärmt gelinde bis zu beginnender Trübung, so fallen hauptsächlich Formiate von Lanthan und Praseodym aus. Wiederholung des Verfahrens liefert nacheinander Formiate, die hauptsächlich Cerium, Neodym und Samarium enthalten. Alle besitzen dieselbe Form und dieselben optischen Eigenschaften. Der beträchtliche Unterschied in Basicität der Metalle und in Fällbarkeit ihrer Formiate macht, dass bei dieser Fraktionierung Mischkrystalle nicht in störendem Maasse beteiligt sind.

2. Acetate. Leicht löslich, nicht leicht zur Krystallisation zu bringen. Die Krystallbildung wird durch Reiben befördert. Lanthanacetat krystallisiert aus syrupdicker Lösung in dünnen Prismen (700 mik.),

die sich träge in Wasser lösen. Erwärmen fördert die Krystallbildung. Praseodymacetat scheint mit Lanthanacetat Mischkrystalle bilden zu können, jedenfalls ist es bis jetzt nicht möglich gewesen, durch Umkrystallisieren zu einem Lanthanacetat zu gelangen, das bei dem Glühen rein weisses Oxyd lieferte. Didymacetat krystallisiert ungleich schwieriger, in undeutlichen Körnern, Ceriumacetat war nicht zur Krystallisation zu bringen. Konzentrierte Lösungen von Ceriumacetat werden schon durch gelindes Erwärmen getrübt, bei dem Erkalten klären sie sich wieder. Wahrscheinlich hat man mit beginnender Zersetzung zu thun. Verdünnte Lösungen dieser Acetate, die keine freie Säure enthalten, erleiden durch Kochen bleibende Zersetzung unter Bildung basischer Acetate. Von diesen hat nur das basische Acetat des Lanthans, das auch durch Zusatz von Ammoniak zu einer Lösung von Lanthanacetat erhalten wird, für den Analytiker Bedeutung. Es wird in feuchtem Zustand durch Joddampf oder Jodlösung gefärbt, anfangs weinrot, später violet, nach längerer Einwirkung lebhaft blau. Erwärmen wirkt beschleunigend. Praseodym stört diese Reaktion nicht merklich, erhebliche Beimischung desselben, sowie von Neodym, macht, dass die Farbe nicht über rotviolet hinaus geht. Cerium wirkt in stärkstem Maasse störend, die Färbung bleibt längere Zeit bei rotbraun stehen und schlägt schliesslich in gelb um, indem Ceriumdioxyd gebildet wird, während Lanthan in Lösung geht. Setzt man zu Lösungen der Acetate, die keine freie Säure enthalten, einige Tropfen Wasserstoffperoxyd, so erfolgt bei Anwesenheit von Cerium Färbung in Gelb und Rotgelb, aus weniger verdünnter Lösung scheidet sich ein rotbrauner Niederschlag ab, während in Lösungen der Acetate von Lanthan, Praseodym und Neodym keine Färbung auftritt. — Mit höheren Fettsäuren wurden keine erwähnenswerten Reaktionen erhalten.

3. Oxalate. Sehr schwer löslich, bei Zusatz von Oxalsäure nicht allein aus Lösungen der Acetate sondern auch aus verdünnten Lösungen der Chloride, Nitrate und Sulfate in monoklinen Stäbchen, Nadeln und Sternchen (80 mik) ausfallend. Bei genügender Verdünnung und reichlichem Zusatz von Oxalsäure wird die Fällung im Laufe einiger Stunden fast vollständig. Oxalsäure wirkt nicht merklich lösend, dagegen lösen konzentrierte Salzsäure und Salpetersäure die Oxalate der Ceritmetalle leicht, zumal in der Wärme. Bei dem Erkalten setzen sich grössere scharf ausgebildete Prismen (150 mik.) ab, die neben Oxalsäure Salzsäure oder Salpetersäure enthalten. Von grossem Wert für

Abscheidung und Reinigung, sind die Oxalate ohne Bedeutung für die Unterscheidung der einzelnen Metalle der Ceriumgruppe.

4. Succinate. Die Homologen der Oxalsäure zeigen den Metallen der Ceriumgruppe gegenüber ungleiches Verhalten. Ammoniummalonat bringt flockige, Ammoniumpyrotartrat klumpige Niederschläge hervor, welche durch die freien Säuren mit Leichtigkeit gelöst werden. Ganz anders verhält sich Bernsteinsäure. Sie bringt, wie die Oxalsäure, krystallisierende Niederschläge hervor, die in einem Uebermaass des Fällungsmittels nicht merklich löslich sind, thut dies aber nur schwächeren Säuren gegenüber, während Oxalsäure an die Stelle von Salzsäure und Schwefelsäure zu treten vermag. Die Niederschläge, welche man mit freier Bernsteinsäure in Lösungen von Acetaten erhält, unterscheiden sich in Form und optischem Verhalten nicht von denen, welche Ammoniumsuccinat in Lösungen von Nitraten und Chloriden der Ceritmetalle hervorbringt. Der Vorgang bei der Fällung ist derselbe wie bei der Fällung von Bleisuccinat. Es entsteht zunächst ein flockiger Niederschlag, in diesem treten Kryställchen auf, die auf Kosten des amorphen Niederschlages wachsen und schliesslich diesen zum Verschwinden bringen. Durch Erwärmen kann das Auftreten der Kryställchen beschleunigt werden. [1]) Macht man einen Fällungsversuch mit gemischten Lösungen, so zeigt sich so grosse Verschiedenheit der Formen, des optischen und chemischen Verhaltens, dass man sogleich die Ueberzeugung gewinnt, am Ammoniumsuccinat ein Reagens zu besitzen, mittelst dessen Unterscheidung der Metalle der Ceriumgruppe zu erreichen sein muss. Der Form nach zerfallen die Gebilde der Succinate in zwei Abteilungen: sphäroidische Aggregate und prismatische Krystalle.

a. Sphäroidische Aggregate. 1) Stachlige und wollige Büschel und

---

[1]) Bei der Ausführung ist zu beachten, dass durch starkes und durch verfrühtes Erwärmen, sowie auch durch Mischen mit dem Fällungsmittel kleine, wenig charakteristische Krystalle und Aggregate niedergeschlagen werden, die zum Teil als ein Filz auf der Flüssigkeit schwimmen. Man bedenke, dass man mit Lösungen im Uebermaass des Fällungsmittels zu thun hat. Um möglichst gut entwickelte Krystallgebilde zu erzielen, bringe man in ziemlich verdünnte Lösungen einige Kryställchen des Fällungsmittels und lasse die Präparate unter Bedeckung eine halbe Stunde stehen. Ceriverbindungen müssen vorher vollständig mit Salzsäure und Alkohol zu Ceroverbindungen reduziert werden, weil sie, ebenso wie Ferriverbindungen, mit Ammoniumsuccinat einen flockigen Niederschlag liefern würden.

Quasten (200—400 mik.), Distelköpfen und Samenkronen von Löwenzahn vergleichbar, treten vorherrschend in Lösungen von *Ceriumnitrat* und *Praseodymnitrat* auf. Sie sind stets bräunlich durchscheinend, in auffallendem Licht bläulich weiss, zwischen gekreuzten Nikols können sie vollständig verschwinden. 2) Glatte, bräunlich durchscheinende Scheiben und Sphäroide, zwischen gekreuzten Nikols Polarisationskreuze zeigend, weit kleiner als die vorigen (50—80 mik.) kommen als vorherrschende Gebilde in Lösungen von *Neodym-* und *Thoriumnitrat* zum Vorschein. Unter dem Wachsen pflegen Sphäroide dieser Art undurchsichtig zu werden, in durchgehendem Licht schwarz, in auffallenden Licht rein weiss. In Neodymlösungen treten daneben, meist nach den Sphäroiden, Stäbchen und Nadeln auf, von denen alsbald weiter die Rede sein soll, gleichzeitig bekommen dann die Sphäroide ein gekerbtes oder stachliges Ansehen, mutmaaslich durch Ansatz der erwähnten Stäbchen.

b. Prismatische Kryställchen. 1) In Lösungen von *Lanthannitrat* erscheinen nach Zusatz von Ammoniumsuccinat farblose glashelle Rhomboide (200—300 mik.), bisweilen keilförmig verzerrt und zu grobstraligen Sternen verwachsen. Spitzer Winkel der Rhomboide 64°, Doppelbrechung positiv, Auslöschungswinkel 20°. Es sind Blättchen, oftmals so dünn, dass sie in durchgehendem Licht lebhafte Interferenzfarben zeigen, dabei von so starker Doppelbrechung, dass diese dünnen Blättchen zwischen gekreuzten Nikols weiss aufleuchten. Dickere Blättchen zeigen glänzende Polarisationsfarben zweiter und selbst dritter Ordnung. Vermöge dieser Eigenschaft sind Krystalle von Lanthansuccinat mit Hilfe der Nikols auch in dichtem Gewirr der unter *a* besprochenen Aggregate aufzufinden. Aus Lösungen von Acetat erfolgt die Fällung schneller und liefert kleinere Krystalle, meist spitzige Rauten. Aus Mischungen von Lanthannitrat mit Praseodymnitrat pflegt das Lanthansuccinat nach dem Praseodymsuccinat auszukrystallisieren. 2) Die Stäbchen und Nadeln, welche nach Zusatz von Ammoniumsuccinat zu Lösungen von Neodymnitrat neben und nach den Knöllchen von Neodymsuccinat auftreten, erscheinen vorherrschend in Lösungen des letzten Anteils, welcher bei fraktioniertem Erwärmen kalt gesättigter Lösung von Didymsulfat, bis zu beginnendem Sieden, ausgefallen ist. Sie könnten hiernach kaum noch für Kryställchen von Lanthansuccinat angesehen werden, da bei dem Erwärmen gemischter Lösungen Lanthansulfat *vor* dem Didymsulfat abgeschieden wird. Vollends unhaltbar wird eine der-

artige Annahme durch den Umstand, dass diese Stäbchen und Nadeln fast frei von Neodymsuccinat erhalten werden konnten aus Lösungen des Anteils, der bei fraktionierter Fällung von Didymlösungen mit Ammoniak *vor* dem Neodymhydroxyd ausgefallen war. Hiernach ist anzunehmen, dass diese Stäbchen dem Succinat des Samariums angehören, welches als Begleiter des Didyms genannt und von dem angegeben wird, dass sein Hydroxyd weniger basisch ist, als das des Didyms (Herzfeld und Korn, Chemie der selten. Erden. S. 54 u. 99). Sie gleichen aus Lösungen von Acetat abgeschiedenem Lanthansuccinat, messen 40—100 mik., sind ungleich weniger doppelbrechend als Krystalle von Lanthansuccinat und zeigen keine Auslöschungsschiefe [1]). Vergleicht man die Succinate von Thorium und von Blei mit denen der Ceritmetalle, so ergiebt sich eine Gruppierung der letzteren in zwei Reihen, deren eine: Cerium, Praseodym, Neodym, die Richtung nach dem Thorium einschlägt, während als Endglied der anderen: Lanthan, Samarium, das Blei erscheint.

Kontrole der Bestimmung der Succinate. Da es mir nicht gelang, reine Präparate der Ceritmetalle aufzutreiben, musste die Richtigkeit der soeben gegebenen Bestimmungen auf Umwegen festgestellt werden. Hierbei handelte es sich in erster Reihe um das *Lanthan*, dessen Succinat die auffallendsten Krystalle liefert, während es übrigens an empfindlichen und charakteristischen Reaktionen für dasselbe fehlt. Als charakteristisch konnte die Blaufärbung des basischen Acetats durch Jod herangezogen werden. Allein es zeigte sich sogleich, dass an anderen basischen Verbindungen des Lanthans, z. B. dem basischen Formiat, dem basischen Succinat diese Erscheinung nicht wahrzunehmen ist. Zugleich stellte sich heraus, dass die Färbung nicht gleichmässig auftritt, dass sie stellenweise violett, selbst weinrot ausfällt und dass dies Verunreinigung mit Praseodym und Neodym zuzuschreiben ist. [2]) Von

---

[1]) Kryställchen, welche mit den beschriebenen verwechselt werden können, treten unter gleichen Versuchsbedingungen in Lösungen der Gadolinitmetalle auf. Man hat also, wenn es sich um Samarium handelt, zunächst Formiate niederzuschlagen und von diesen zu Chloriden und Succinaten überzugehen.

[2]) Die Reaktion ist übrigens weder besonders empfindlich noch besonders charakteristisch, da unter günstigen Bedingungen auch basisches Praseodymacetat mit Jod eine blaue Färbung zeigen kann. In der Regel geht die Färbung bei Praseodym nicht über Violet, bei Neodym nicht über Weinrot hinaus.

diesen Beobachtungen ausgehend, habe ich mehrere ausgedehnte Präparate der blauen Lanthan-Jodverbindung angefertigt und aus diesen mit einem kleinen Spatel einerseits rein blaue, andererseits rotviolette Stücke ausgehoben, die gesondert zu Präparaten von Succinat verarbeitet wurden. In den aus blauen Stücken angefertigten Präparaten waren fast ausschliesslich farblose Rhomboide vertreten, während in den übrigen grosse bräunlich durchscheinende Quasten entstanden, am zahlreichsten, gegen die Rhomboide vorherrschend, in den Präparaten, zu denen rotviolette Stücke verwendet waren. Zu weiterer Sicherung wurden mehrere Succinatpräparate aus einem Lanthannitrat, bezogen von Dr. SCHUCHARDT, Görlitz, und aus einem lanthanhaltigen Praseodymnitrat [1]) angefertigt, und zwar, um glühen zu können, auf Glimmerplättchen. Alle Präparate zeigten ein Durcheinander von farblosen Rhomboiden und bräunlichen Quasten. Bei dem Glühen zeigte die Praseodymverbindung Schmelzung und Verpuffen der bräunlichen Quasten. Ausziehen mit Ammoniak verminderte diesen Uebelstand, vollständig beseitigt wird er durch Auskochen mit Natronlauge und nun konnte festgestellt werden, dass ein Teil der Rhomboide farblos geblieben war, während andere rötlich gefärbt erschienen, ferner noch, dass die Quasten eine bräunlich rote Farbe angenommen hatten, nach aussen hin abblassend und an den Spitzen in Weiss übergehend. Da von Lanthan nur ein weisses Oxyd bekannt ist, von Praseodym neben dem weissen Oxyd ein braunes Superoxyd, das bei gelindem Glühen von Verbindungen mit zersetzbaren Säuren entsteht, so ist zu folgern, dass die farblosen Rhomboide im Wesentlichen aus Lanthansuccinat bestanden haben und dass dieses imstande ist, ohne Formveränderung Praseodymsuccinat aufzunehmen und endlich noch, dass das Wachstum der zuerst ausgefallenen Aggregate von Praseodymsuccinat fortgesetzt wurde durch Mischungen mit steigendem Gehalt an Lanthan.

Die Succinate von *Praseodym* und *Cerium* an Form und Färbung zu unterscheiden ist eine missliche Aufgabe. Glühen führt auch nicht zum Ziel, dagegen ist die Unterscheidung leicht und sicher durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd zu bewerkstelligen. Man ziehe die Flüssigkeit ab, erwärme gelinde mit Ammoniak, ziehe auch dieses ab und setze

---

[1]) Dieses sowie mehrere andere Präparate von Ceritmetallen, u. a. an Samarium reiche Hydroxyde, habe ich Herrn E. M. CHAMOT, Cornell Univers., Ithaka, N. Y. zu danken.

einen reichlich bemessenen Tropfen Wasserstoffperoxyd zu. Ist Cerium zugegen, so färben sich alle Krystallgebilde, deren Formen durch die Behandlung mit Ammoniak nicht merklich verändert werden, je nach der Menge von Cerium, gelb bis feuerrot. Arbeitet man mit ceriumfreien Materialien. so zeigt sich, dass die Succinate von Lanthan und den Didymkomponenten bei der gleichen Behandlung nicht gefärbt werden. Es folgt also, dass bei dem Versuch mit Cerium Mischkrystalle gebildet sind, ebenso wie zwischen den Succinaten von Lanthan und Praseodym, und dass wir an dem Wasserstoffperoxyd ein Reagens besitzen, das gestattet, selbst sehr geringfügige Beimengungen von Cerium aufzuspüren. *Neodym* kann in Lösungen mittelst der dunklen Bänder seines Absorptionsspektrums nachgewiesen werden. Vor allem sind es drei dunkle Streifen im Gelb und Grün, welche für schnelle Beobachtung mit einem Handspektroskop in Betracht kommen. Der breiteste und dauerhafteste dieser Streifen ist ein wenig rechts von *D* gelegen, der nächststärkste fällt nahezu mit *b* zusammen, der schwächste der drei liegt zwischen *b* und *F*. Um mit dieser, meist als GLADSTONE'sche Reaktion bezeichneten Prüfungsmethode dieselbe Empfindlichkeit zu erreichen, wie mit Succinat, muss eine Schicht von 10—12 cm. vor das Spektroskop gebracht werden. Als Kontrole hat sie sich recht nützlich erwiesen. Es wurde mit Hilfe des Spektroskops festgestellt, dass in Lösungen, welche mit Ammoniumsuccinat zahlreiche Knöllchen geben, stets auch die drei Absorptionsbänder auftreten. Für Praseodym und Samarium war von dem Spektroskop kein Vorteil zu ziehen, da ihre Absorptionsbänder in lichtschwachen Teilen des Spektrums liegen.

Um zu ermitteln. ob Neodym sich in ähnlicher Weise an der Bildung von Mischkrystallen beteiligt, wie Cerium und Praseodym, wurden in derselben Weise, wie bei Lanthan und Praseodym beschrieben, Glühversuche angestelt. Es ergab sich, dass krystallisierendes Lanthansuccinat Neodymsuccinat aufzunehmen vermag, während an den Knöllchen von Neodymsuccinat Beimischung von Lanthansuccinat nicht nachzuweisen war. Die Ursache ist wahrscheinlich in dem Umstande zu suchen, dass Neodym als Succinat geraume Zeit nach dem Lanthan zur Abscheidung gelangt. Umgekehrt wird Samarium erheblich später als Neodym gefällt, dem entsprechend zeigten grössere Knöllchen nach dem Glühen einen gefransten weissen Saum, entsprechend einer Umhüllung mit Samariumsuccinat, welche ihnen das stachlige Ansehen und die randliche Polarisation gegeben hatte. Von Mischung war auch hier nichts

wahrzunehmen, die zimmtbraunen Kerne von Neodymdioxyd waren gegen die weissen Säume scharf abgegrenzt. Auch die frei liegenden Stäbchen nnd Nädelchen erschienen ungefärbt, erst nach längerem Suchen wurde an einzelnen schwache bräunliche Färbung wahrgenommen.

5. Benzoate und Salicylate. Mit ähnlichem Erfolg, wie Ammoniumsuccinat kann Ammoniumbenzoat als Reagens für Unterscheidung der Ceritmetalle in Anwendung gebracht werden. Es bewirkt in Lösungen von Cerium Abscheidung von weissen faserigen Klumpen, in Lanthanlösungen bringt es durchsichtige Spiesse, in Neodymlösungen weisse Körner hervor, die leichter übersehen werden können, als die weit grösseren Knöllchen des Succinats. Ammoniumsalicylat giebt eben so empfindliche Reaktion wie Ammoniumoxalat, gestattet aber kaum noch Unterscheidung der einzelnen Metalle der Ceriumgruppe. In Grösse und Form haben die Stäbchen der Salicylate viel Aehnlichkeit mit Kryställchen der Oxalate.

5.

Die Verbreitung von Mischkrystallen, welche bei den zu Ende des vorigen Abschnitts beschriebenen Oxydations- und Glühversuchen an Succinaten der Ceritmetalle zu Tage getreten ist, legt die Vermutung nahe, dass dieselbe Erscheinung sich auch an vielen anderen Verbindungen dieser Metalle geltend machen werde. Mit Ausnahme von Neodym und Samarium wäre dann zu befürchten, dass Reindarstellung mittelst Umkrystallisieren oder fraktionierter Fällung krystallinischer Niederschläge, wenn nicht unmöglich, sich doch jedenfalls mühsam und zeitraubend gestalten müsse. In wie weit diese Befürchtung gegründet ist, wird nachstehende Auswahl unter den Ergebnissen einer grossen Zahl von Versuchen darthun, die mittelst der Succinatmethode an Präparaten verschiedener Herkunft gemacht sind. Die Bestandteile sind nach dem Mengenverhältnis geordnet, so dass der vorherrschende zuerst aufgeführt ist. Reichliches Vorkommen ist cursiv angegeben. 1) *a.* Ceriumnitrat, bezogen von Dr. Schuchardt, Görlitz: Ce, *La*, Nd. *b.* Cerohydroxyd, Sammlung des chem. Lab. zu Delft: Ce, Nd. La. *c.* Cerihydroxyd, Lab. zu Delft. Nach Abdampfen mit Salzsäure: Ce, La, Nd. *d.* Cerioxyd aus Monazit, erhalten von Hern Chamot: Ce, *La.* Th. Nd.

2) *a.* Lanthannitrat, bezogen von Schuchardt: La, *Pr.* *b.* Lanthan-

oxalat, Lab. zu Delft: La, Pr, Nd. *c.* Lanthanoxyd, CHAMOT; La, *Pr*.

3) *a.* Didymnitrat, SCHUCHARDT: Nd, Sm, Pr, La. *b.* Didymkarbonat, SCHUCHARDT: Nd, Sm. *c.* Didymsulfat, Lab. zu Delft: Nd, Sm, Pr, La.

Der nächste Schritt musste sein, mit Hilfe der Succinate die wichtigsten Trennungs- und Reinigungsmethoden durchzuprüfen, um Fehlerquellen auf die Spur zu kommen, oder doch zu ermitteln, welche Methoden auf kürzestem Wege zu befriedigenden Ergebnissen führen. Der Uebersichtlichkeit zuliebe sollen drei Abteilungen gemacht werden: Krystallisationsverfahren, Lösungsverfahren und Fällungsverfahren.

a. Krystallisationsverfahren. Von ihnen ist mit grosser Wahrscheinlichkeit vorher zu sagen, dass sie wenig Aussicht auf Erfolg bieten werden, wenn es sich um Cerium, Lanthan und Praseodym handelt. Als erster Versuch wurde die Darstellung von Ceriammoniumnitrat nach AUER V. WELSBACH zur Hand genommen, jedoch mit Ausschluss von Fällungen. Aus Cerit abgeschiedene Oxyde der Metalle der Ceriumgruppe wurden mit Salpetersäure von 1. 2 sp. Gew. im Wasserbade zur grösseren Hälfte in Lösung gebracht und die eingeengte rotgelbe Lösung bei Siedhitze mit Ammoniumnitrat versetzt. Nach dem Erkalten war eine reichliche Abscheidung feuerroter Krystalle entstanden, die scharf abgesaugt und unter starkem Druck zwischen Filtrirpapier gepresst wurden. Zu weiterer Reinigung wurde die Krystallmasse zweimal aus warmer Salpetersäure umkrystallisiert, mit jedesmaligem Absaugen und Abpressen. Die Untersuchung von drei Proben (Lösung der Ceritoxyde, erster und dritter Krystallanschuss), nach Reduktion durch Abdampfen mit Salzsäure und Alkohol, hat ergeben, dass nach der ersten Krystallisation das Neodym zum grössten Teil, nach der dritten bis auf eine Spur entfernt ist. Spektroskopische Prüfung zeigte es in den Mutterlaugen angehäuft. Dagegen ist es mit dem Lanthan übel bestellt. Vergleichung der Präparate von Probe 1 und 2 gab den Eindruck einer Anhäufung des Lanthans. Dieser Eindruck war der Beseitigung des Neodyms zuzuschreiben. Schlimmer war, dass das Verhältnis von Lanthan zu Cerium (und Praseodym) in den Proben 2 und 3 keinen Unterschied erkennen liess. Nach diesem Befund wurde von Fortsetzung dieser Versuchsreihe abgesehen, weil vorherzusehen war, dass jedenfalls eine lange Reihe von Krystallisationen, und dem entsprechend ein grosser Vorrat von Material erforderlich sein werde, um das Lanthan bis

auf Spuren zu beseitigen. [1]) Die an Ceriammoniumnitrat ausgeführten Reduktionsanalysen, welche v. KNORRE veröffentlicht hat (Z. f. ang. Chem. 1897, 685), lassen nicht daran zweifeln, dass dies Doppelsalz frei von Lanthan hergestellt werden kann.

Zweite Versuchsreihe, Methode AUER v. WELSBACH, angewandt auf Praseodym und Neodym. Hierfür lagen vor: Proben von Praseodymnitrat und Neodymnitrat, bezogen von DR. SCHUCHARDT, und schön krystallisierte Ammoniumdoppelnitrate, erhalten von Hern CHAMOT. Prüfung des Praseodymnitrats ergab Pr, La, untergeordnet Sm. In dem Neodymnitrat wurde neben Nd eine weit kleinere Menge von Sm gefunden. Samarium scheint also bei Anwendung dieser Trennungsmethode, ebenso wie Praseodym, das Lanthan zu begleiten. Ueberraschend war das Ergebnis der Versuche an den Ammoniumdoppelnitraten. In dem Neodymdoppelsalz pflegte Sm vorzuherrschen, dann folgte Nd und sehr zurücktretend Pr. In einigen gelblich gefärbten Krystallen wurde das Verhältnis Nd: Sm wie 1; 2 und gar wie 1 : 3 gefunden. Das Praseodymdoppelsalz gab nicht allein verschiedene Resultate, je nachdem der eine oder der andere Krystall in Untersuchung genommen wurde, sondern es stellte sich überdies heraus, dass derselbe Krystall in verschiedener Entfernung von seinem Mittelpunkte verschiedene Zusammensetzung haben kann. Kryst. 1, Mitte einer Bruchfläche: Pr, Sm, La, Nd. Aussenfläche: *Pr*, La Nd (Spur). Kryst. 2, Mitte der Bruchfl.: Sm, Pr, Nd, La. Aussenfl.: Pr, La, Sm, Nd. Kryst. 3, Mitte der Bruchfl.: Pr, Sm, Nd, La. Aussenfl.: Pr, Sm, La, Nd (Spur). Hierbei ist an Auslaugung nicht zu denken, da das an der Aussenfläche vorherrschende Praseodymdoppelsalz das leichter lösliche ist und überdies die Aussenfläche der Krystalle bei dem Abschaben mehr Widerstand bot, als das Innere. Man hat das Verhalten von Mischkrystallen vor sich, die in übersättigter Lösung entstanden sind, wobei die Zusammensetzung der Lösung sich unausgesetzt ändern musste, hier in stärkerem, dort in minderem Maasse, je nach Häufung und Wachstum der Krystalle. Die Reihenfolge ist hier eine andere, als bei den Succinaten: dort wurden Nd und Sm zuletzt abgeschieden, hier, den Kern der Krystalle bildend, müssen sie zuerst zur Ausscheidung gelangen. Als praktisches Ergebnis dieser Versuchsreihe kann hingestellt werden, dass

---

[1]) Ein als „purissimum" bezeichnetes Präparat von Dr. SCHUCHARDT ergab 50°/₀ Ce, daneben Pr, La, Nd, Sm zu etwa gleichen Teilen.

Reindarstellung des Ceriums durch Umkrystallisieren von Ammoniumdoppelnitraten umständlich, aber möglich erscheint, dass Reindarstellung des Neodyms auf diesem Wege Herbeiziehung eines Fällungsmittels erfordern, dann aber recht wohl thunlich sein wird, dass dahingegen Reindarstellung des Praseodyms mittelst des Krystallisationsverfahrens angesichts der Anhäufung isomorpher Doppelnitrate, deren Gesammtmenge die des Praseodymdoppelnitrats übertreffen kann, so gut wie aussichtslos wird.

Eine dritte Versuchsreihe hatte die Krystallisation gemischter Acetate von Lanthan und Praseodym zum Gegenstand. Beide sind mittelst warmer verdünnter Essigsäure leicht in Lösung zu bringen. Die Krystallbildung lässt lange auf sich warten und breitet sich dann schnell aus. In den Krystallen und der Mutterlauge wurde dasselbe Verhältnis von Lanthan und Praseodym angetroffen. Für die Trennung dieser beiden Metalle scheinen die Acetate hiernach ohne Wert.

b. Lösungsverfahren. In erster Reihe kam das älteste dieser Verfahren in Betracht, durch welches Mosander zur Auffindung des Lanthans geführt wurde. Lässt man verdünnte Salpetersäure (3 % HNO_3) bei gewöhnlicher Temperatur auf geglühte Ceritoxyde einwirken, so hat man nach 10 Minuten, während welcher Zeit man wiederholt umrühren oder schütteln muss, eine sehr verdünnte Lösung von Lanthannitrat. Bei längerer Einwirkung geht auch Praseodym, etwas später Neodym und Samarium in Lösung, nebst Spuren von Cerium. Der grösste Teil bleibt ungelöst und kann auch durch Erwärmen mit stärkerer Säure nicht von dem Ceriumdioxyd getrennt werden. Eine grössere Probe wurde mit Säure von 1.2 sp. Gew. erhitzt. bis 4/5 gelöst waren. Der violetliche Rückstand enthielt noch viel Lanthan und Neodym. Es ist also möglich, mit Hilfe dieses Verfahrens in kurzer Zeit eine fast reine Lösung von Lanthan herzustellen, jedoch mit Aufopferung des bei weitem grösseren Teils, der im Rückstand bleibt und bei weiterer Verarbeitung in Zwischenprodukte gelangt. Eine Abänderung dieses Verfahrens, wobei verdünnte Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf schwach geglühte Oxyde von Lanthan und Praseodym einwirkte, gab ein wenig befriedigendes Resultat. Viel besser wirkte verdünnte Schwefelsäure. An zweiter Stelle wurde das durch Holzmann (Z. f. Ch. u. Pharm., 1862, 668) angegebene Verfahren fraktionierter Lösung der Oxalate von Lanthan und Didym mittelst Salzsäure oder Salpetersäure geprüft. Ein Gemenge der Oxalate, aus gemischten Lösungen gefällt,

wurde mit verdünnter Salzsäure (20 % HCl) gekocht und nach Klärung im Wasserbade die heisse Lösung abgegossen. Der Rückstand hatte eine violetliche Farbe, enthielt aber noch viel Lanthan. Aus der Lösung setzte sich zuerst ein rötlicher, später ein bläulicher Niederschlag von krystallinischer Beschaffenheit ab. Der erstere enthielt (in abnehmender Menge): Nd, Sm, La, Pr, der zweite: La, Pr, Sm, Nd. Von der Mautterlage wurde nach 10 Stunden eine Probe mit Schwefelsäure abgedampft. Die Untersuchung ergab: *La*, Pr, ersteres stark vorherrschend, Nd und Sm spurenhaft. Einengen auf die Hälfte und abermaliges Stehenlassen bewirkte keine nennenswerte Anhäufung des Lanthans in der Mutterlauge. Reindarstellung des Lanthans wird auch bei Anwendung dieses Verfahrens mühsam und zeitraubend sein, Anhäufung desselben ist auf diesem Wege in kurzer Zeit und ohne grossen Verlust zu erreichen. Fraktionierte Lösung bringt wenig Vorteil, man thut besser, bis auf einen kleinen Rest zu lösen und zweimal hinter einander krystallisieren zu lassen, um weitere Trennung der Didymkomponenten vorzubereiten.

An dritter Stelle ist das Ergebnis der Prüfung eines von Hermann (J. f. pr. Chem., LXXXII, 385) vorgeschlagenen Lösungsverfahrens zu verzeichnen, das sich dem Mosander'schen Verfahren für Scheidung von Lanthan und Didym anschliesst und als eine Umkehrung desselben bezeichnet werden kann. Die rötliche Lösung, aus welcher nach dem Verfahren von Mosander der grösste Teil des Lanthans als Sulfat entfernt ist, soll bei gewöhnlicher Temperatur abgedampft und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgezogen werden. Macht man den Versuch, durch Verreiben von Didymsulfat, das nach Mosander dargestellt ist, mit kleinen Mengen kalten Wassers, so sieht man ein graublaues Krystallpulver zum Vorschein kommen, während das rote Didymsulfat langsam verschwindet. Die Untersuchung dieses graublauen Pulvers ergab: La, Pr, Sm, zu annähernd gleichen Teilen, nebst wenig Nd. Gemenge derselben Art werden unter *c* zur Sprache kommen. Das Verfahren von Hermann ist für Anreicherung bequem und fördernd, für Reindarstellung eignet es sich nicht, da ein grosser Teil der genannten Metalle mit dem Nd in Lösung geht.

c. Fällungsverfahren. Da Versuche mit fraktionierter Fällung unter Anwendung von Ameisensäure, Oxalsäure und Bernsteinsäure als Fällungsmittel wenig ermutigend ausfielen, sollen dieselben nicht weiter besprochen werden. Es bleiben dann abzuhandeln: 1) Fällung unter Zuhilfenahme oxydierender Mittel. 2) Fällung durch Ammoniak und

durch in Wasser unlösliche Oxyde. 3) Fällung basischer Nitrate. 4) Fällung basischer Sulfate. 5) Fällung normaler Sulfate durch Erwärmen und durch Zufügen von Alkohol.

1) Nachdem in einem rein gelben Cerihydroxyd ein ansehnlicher Gehalt an Lanthan gefunden war und in einem Wasserauszuge desselben Chlor nachgewiesen werden konnte, lag es nahe, das Verhalten von Natriumhypochlorit als Fällungsmittel für Cerium näher zu untersuchen. Aus unreinen Lösungen von Ceronitrat und Cerochlorid wurde durch Erwärmen mit Natriumacetat und Natriumhypochlorit blassgelbes Hydroxyd erhalten, [1]) worin viel Lanthan nachgewiesen werden konnte. Zusatz von ein wenig Ammoniak befördert die Fällung in hohem Maasse, steigert aber auch den Lanthangehalt des Niederschlages, so dass bei geringem Lanthangehalt der Cerolösgug alles Lanthan in den Niederschlag gebracht werden kann, auch wenn die Flüssigkeit nach dem Aufkochen schwach sauer reagiert. Dasselbe wurde für Fällung mit Wasserstoffperoxyd und mit Permanganat gefunden. Neutralisiert man, was für vollständige Abscheidung des Ceriums nicht zu umgehen ist, so kann es geschehen, dass alles Lanthan mit dem Cerium abgeschieden wird. Natriumperoxyd und Ammoniumpersulfat werden sich voraussichtlich nicht anders verhalten. Meyer und Marckwald, die mit dem letzterem gearbeitet haben, bemerken, dass der Niederschlag nach tagelangem Auskochen und Auswaschen ein Waschwasser gegeben habe, das vor dem Spektroskop und mit Ammoniak Reaktion auf Didym gab. Man hat schlechtweg angenommen, dass mit oxydierenden Mitteln einwurfsfreihe Abscheidung des Ceriums zu erreichen sein werde. Sonderbarer Weise scheint Niemand auf den Gedanken gekommen zu sein, dass nach Analogie der Zirkoniate und Plumbate auch Cerate bestehen müssten und dass bei der Bildung solcher Cerate vor allen anderen Metallen der Ceriumgruppe das Lanthan in Mitleidenschaft gezogen werden müsste. Aber noch mehr darf man sich darüber wundern, dass Niemand auf die enorme Verunreinigung durch Doppelsulfate von Calcium mit Ceritmetallen aufmerksam geworden ist, welche das Verfahren Witt-Theel in den Niederschlag von basischem Cerisulfat bringt. Dass völlige Abscheidung des Ceriums erreicht werden kann, ist gewiss genug, aber eben so gewiss wird das Calciumsulfat, welches bei der Behandlung mit Ammoniumpersulfat und Calciumkarbonat als

[1]) Erwies sich später, wie schon *Erk* gefunden, als ein basisches Acetat.

Nebenproduk tentsteht, mit Sulfaten der Ceritmetalle Doppelsalze geben, welche sich mit dem basischen Cerisulfat absetzen und unter dem Auswaschen äusserst langsam in Lösung gehen.

2) Ammoniak fällt aus Lösungen der Ceritmetalle die Thorium enthalten, zuerst ein Gemenge, worin Thoriumhydroxyd vorherrscht. Für Anhäufung des Thoriums ist dies Verfahren zuverlässig und zeitsparend. Zusatz von Wasserstoffperoxyd, u. a. durch Wyrouboff und Verneuil empfohlen, verbessert dasselbe nicht, da Wasserstoffsuperoxyd eine grosse Menge Cerium in den Niederschlag bringt. Uebrigens kommt Ammoniak hauptsächlich bei Verarbeitung von Lösungen zur Anwendung, aus denen das Cerium bereits auf anderem Wege entfernt ist. Arbeitet man bei gewöhnlicher Temperatur, so können an einem Tage nicht mehr als zwei Fällungen gemacht werden und man hat viel Unannehmlichkeit bei dem Filtrieren und Auswaschen. Besser ist es, tüchtig zu schütteln, um den klumpigen Niederschlag zu zerteilen, dann zu kochen, wobei er flockig wird und im Wasserbad absetzen zu lassen. Nach Versuchen, die mit Lösungen von Ceritoxyden in Salpetersäure und in Salzsäure gemacht sind, kann als Regel hingestellt werden, dass zuerst Samarium gefällt wird, dann, der Reihe nach,: Nd. Pr, La. Der Vorgang ist indessen nicht so einfach, wie man hiernach vielleicht denken möchte. Gesetzt, man habe nicht mehr Ammoniak zugefügt, als zur Fällung des Samariums erforderlich ist, so werden dennoch zu Anfang durch lokales Uebermaass des Fällungsmittels Neodym u. s. w. mit dem Samarium niedergeschlagen. Ob diese wieder in Lösung gehen, hängt von der Dauer der Digestion und mindestens eben so sehr von der Beschaffenheit des Niederschlages ab. Ist derselbe klumpig, so ist auch lange fortgesetztes Kochen nicht imstande, den Austausch vollständig zu machen. Aus diesem Grunde kann es den Vorzug verdienen, Oxydgemenge, durch gelindes Glühen feinpulveriger Oxalate bereitet, als Fällungsmittel zu verwenden, abgesehen von leichterem Abfiltrieren der hiermit erhältenen Niederschläge. In zwei Versuchen wurde vollkommene Scheidung erzielt, das einemal ein reiner Niederschlag von basischem Praseodymnitrat, das anderemal eine reine Lösung von Lanthannitrat. In der Regel enthielten die Niederschläge und Lösungen zwei oder drei Metalle, doch ist bei einiger Ausdauer mittelst dieser Fällungsmethode das gewünschte Ziel mit Sicherheit zu erreichen, seitdem mit Hilfe der Succinat-Reaktionen jederzeit ermittelt werden kann, bis zu welchem Punkte die Scheidung gediehen ist.

Magnesia als Fällungsmittel zu verwenden (nach MUTHMANN und RÖLIG), hat keinen Sinn. Mit Gemengen der Oxyde von Lanthan und Didym erreicht man dasselbe und ist der Abscheidung des Magnesiums überhoben. Sehr gut hat sich Fraktionierung mittelst Aetznatron bewährt. Man vermeidet dabei die lösende Wirkung der Ammoniumsalze.

3) Abscheidung des Ceriums als basisches Cerinitrat, durch Digerieren der Ceritoxyde mit Salpetersäure, Abdampfen und Kochen mit viel Wasser, ist mehrfach empfohlen. Es war mir nicht möglich, vollständige Abscheidung des Ceriums zu erreichen, auch nicht mit Hilfe von Ammoniumnitrat. Der Niederschlag geht bei dem Auswaschen durch das Filter und diesen Uebelstand zu bekämpfen erweist sich das Ammoniumnitrat recht nützlich. Die Zusammensetzung des Niederschlages fiel auch nicht nach Wunsch aus. In einem Fall wurde neben Cerium recht viel La, Sm, Nd, in einem anderen Fall Ce mit etwa 20% La gefunden. Ferner gehört hierher Abscheidung von Didym nach DEVILLE und DAMOUR, durch Erhitzen der Nitrate von La und Di bis zu teilweiser Zersetzung. Es ist nicht möglich, lokale Ueberhitzung am Boden der Schale zu vermeiden. Zum Teil wird dieser Uebelstand bei der nachfolgenden Digestion mit Wasser ausgeglichen, dennoch blieb bei allen Versuchen nicht allein in der Lösung sondern auch in dem Niederschlage die Trennung unvollständig. Bei dem Auswaschen des basischen Didymnitrats hat man, wie bei basischem Cerinitrat, mit milchiger Beschaffenheit des Waschwassers zu kämpfen.

4) Basische Sulfate. Hier kommt allein das basische Cerisulfat in Betracht, welches durch Kochen des normalen Sulfats mit Wasser erhalten wird. Ist freie Schwefelsäure zugegen, oder hat man zu wenig Wasser zugesetzt, so bleibt die Fällung unvollständig und selbstverständlich bleibt auch Cerosulfat in Lösung. Der Niederschlag setzt sich schnell ab und ist leicht auszuwaschen. Ein Versuch mit Sulfaten aus Ceritoxyden lieferte ein basisches Sulfat, das bis auf einen kleinen Gehalt an Lanthan rein war. Ebenso fiel ein zweiter Versuch mit einem sehr verunreinigten Ceriumdioxyd aus. In beiden Fällen war das basische Sulfat ungleich reiner, als Niederschläge, die aus denselben Materialien mittelst Hypochlorit abgeschieden waren. Ein Teil des basischen Sulfats wurde mit einer unzureichenden Menge Schwefelsäure abgedampft, die Masse mit Wasser ausgezogen und die Lösung durch Kochen mit viel Wasser gefällt. Das Filtrat hinterliess nach dem Abdampfen und gelindem Glühen einen unbedeutenden Rückstand, aus Lanthansulfat und

etwa halb so viel Cerosulfat bestehend, der Niederschlag war basisches Cerisulfat, mit einer Spur Lanthan. Es hatte sich also gezeigt, dass auf diesem Wege in kurzer Zeit eine fast reine Ceriumverbindung abgeschieden werden kann.

5) Fällung normaler Sulfate ist von MOSANDER bei Versuchen zur Trennung von Lanthan und Didym, Fällung durch Zusatz von Alkohol ist von DELAFONTAINE bei Abscheidung des Decipiums zur Anwendung gebracht worden. Der bläulich graue Niederschlag, welchen man durch gelindes Erwärmen einer übersättigten Lösung von unreinem Didymsulfat erhält, gleicht in allen Stücken dem unter *b* beschriebenen. Giesst man nach zweistündigem Stehen die Flüssigkeit ab und dampft sie in einem grossen Uhrglase ein, so bildet sich eine Randkruste von rötlich grauer Farbe und ähnlicher Zusammensetzung. Lässt man auf eine gesättigte Lösung von Didymsulfat eine dünne Schicht Alkohol fliessen, schüttelt, und wiederholt diese Behandlung bis eine leichte Trübung auftritt, so setzt sich bei mehrstündigem Stehen ein bläulich graues Krystallpulver ab, das in Ansehen und Zusammensetzung mit dem soeben und dem unter *b* erwähnten übereinstimmt. Untersuchung mittelst der Succinate ergab: La, Pr, Sm, zu annähernd gleichen Teilen. Wird die abgezogene alkoholhaltige Flüssigkeit gelinde erwärmt, so zeigt sie das Verhalten einer übersättigten Lösung, es bildet sich abermals ein bläulicher Niederschlag, welcher ein wenig Nd enthält. Dass alle diese Niederschläge in nahem Zusammenhange stehen mit den violblauen Prismen, die bei Krystallisationen von Didymsulfat als Nebenprodukt aufgeführt werden, liegt auf der Hand, ist auch leicht durch Umkrystallisieren nachzuweisen. Ebenso lässt sich vorhersagen, dass in einem Didymsulfat, das mehrmals diesem Fällungsverfahren unterzogen wurde, der Gehalt an Nd gross, der Gehalt an Pr entsprechend klein werden muss. Ob in dem bläulich grauen Krystallpulver ein Metall der Yttriumgruppe versteckt ist, soll untersucht werden, sobald ein genügender Vorrat desselben beschafft ist.

6.

Es würde übereilt sein, jetzt schon einen in's Einzelne ausgearbeiteten Gang für die Trennung und Reindarstellung der Ceritmetalle aufzustellen. Will man sich mit weniger begnügen, so lassen sich allerdings dem, was in den beiden lezten Abschnitten zusammengetragen ist, Fin-

gerzeige entnehmen, die bei Versuchen in dieser Richtung nützlich sein können.

Löst man die geglühten Oxyde in heisser Schwefelsäure, so kann ein Teil des Ceriums durch Erwärmen mit Wasser als fast reines basisches Cerisulfat abgeschieden werden. Den Rest des Ceriums kann man durch wiederholten Zusatz von Ammoniak und Wasserstoffperoxyd niederschlagen, zusammen mit viel Lanthan und kleineren Mengen der Didymkomponenten. Man fügt Ammoniak zu bis zur Trübung, dann Wasserstoffperoxyd, schüttelt und erwärmt, wodurch der Niederschlag flockig wird. Es wird dann ein Tropfen der klaren Flüssigkeit nach 4,4 auf Cerium untersucht. Oder man fällt das Cerium nebst einem Teil des Lanthans mittelst Hypochlorit und Acetat, schlägt aus dem Filtrat Formiate nieder und löst diese. Für das ceriumfreie Filtrat schliesst sich zweckmässig eine Abänderung der Methode von Mosander an: Abdampfen bis zur Verflüchtigung der Ammoniaksalze, Auflösen in der kleinsten Menge kalten Wassers, Trennen von zurückbleibendem bläulichem Krystallpulver und weiteres Abscheiden desselben durch Erwärmen und durch Zusatz von Alkohol. Schliesslich können durch Abdampfen der alkoholhaltigen Lösung auf dem Wasserbade bräunliche Randkrusten erzielt werden, die reich sind an Samarium. Geht man nun zu fraktionierter Fällung mit Alkali über, so kann man von der angewandten Methode sagen: Alles schon dagewesen. Allerdings, aber eine durch bessere Untersuchungsmethoden geschärfte Kritik lehrt auch, dass die alten Methoden hätten verbessert, aber niemals verlassen und zur Seite gelegt werden sollen. Nicht das Bessere, sondern das Suchen nach Besserem ist hier der Feind des Guten gewesen.

Für Lanthan und Samarium kann man die sichere, aber umständliche Fraktionierung mit Alkali umgehen. Man fällt alle lanthanreichen Lösungen mit Oxalsäure, [1]) löst die Oxalate unter Erwärmen in der kleinsten Menge konzentrierter Salzsäure und versetzt die Lösung bis zum Beginn der Krystallbildung mit Wasser. Von zwei zu zwei Stunden wird ein Tropfen durch Abdampfen, Glühen des Rückstandes und Abdampfen mit Salzsäure für die Succinatprobe hergerichtet, um nach dem Ergebnis dieser Probe die weitere Regulierung der Krystallisation

---

[1]) U. a. das Filtrat von der Verarbeitung des unreinen Ceriumperoxyds auf basisches Cerisulfat.

durch Zusatz von Wasser bemessen zu können. Auf diesem Wege gelang es, in 10 St. eine Lösung von Lanthan herzustellen, die so wenig Praseodym enthielt, dass die letzte Succinatprobe ein Verhältnis der Krystalle wie 1 : 50 ergab. Die krystallinischen Absätze von Oxalochloriden werden in derselben Weise untersucht, um sie so mischen zu können, dass auf 1 T. Lanthan etwas weniger als 2 T. Didymkomponenten kommen. Durch Glühen eines solchen Gemenges und Kochen der zurückgebliebenen Oxychloride mit Wasser wurde eine Lösung von Lanthanchlorid erhalten, die bei der Succinatprobe ein Verhältnis wie 80 : 1 gab.

Samarium ist von Praseodym leicht durch Fraktionieren mit Ammoniak zu trennen, für die Trennung von Neodym, zumal wenn kleine Quantitäten zu verarbeiten sind, dürfte Fällung mit Ammoniumsuccinat den Vorzug verdienen, welches in verdünnten Lösungen das Samarium geraume Zeit nach dem Neodym zur Abscheidung bringt.

Zum Schluss mag die Beschreibung einer gelungenen Versuchsreihe eine Stelle finden.

Zehn Gramm gemischter Oxalate wurden zu einer mässig verdünnten Lösung von Chloriden verarbeitet, aus dieser durch Kochen mit Hypochlorit und Acetat das Cerium entfernt, das weiter auf basisches Cerisulfat verarbeitet wurde. Aus dem Filtrat wurden Formiate gefällt, diese geglüht und die Oxyde in Essigsäure gelöst, wobei ein wenig Ceriumdioxyd zurückblieb. Die ceriumfreie Lösung wurde mit kleinen Anteilen Natronlauge versetzt, danach jedesmal geschüttelt und fünf Minuten gekocht. Der erste Niederschlag enthielt Nd und viel Sm, der zweite fast ausschliesslich Nd, der dritte Nd und Pr nebst ein wenig Sm, der vierte fast nur Pr, der fünfte Pr und La, der sechste fast ausschliesslich La.

Durch diese Versuchsreihe wurde zugleich die Bestimmung der neben Neodymsuccinat auftretenden Stäbchen und Schiffchen als Succinat des Samariums vollends festgestellt, da dieselben nur aus den drei ersten Niederschlägen erhalten werden konnten, während Lanthan erst in dem fünften nachzuweisen war.

ERKLÄRUNG DER ABBILDUNGEN.

Die Abbildungen 1—5 sollen die Fraktionierung einer Lösung von Ceritmetallen mittelst Ammoniak und Ammoniumsuccinat veranschaulichen. Die Lösung war durch Ausziehen geglühter Oxyde mit fünfprozentiger Salpetersäure bei Zimmertemperatur hergestellt.

1—3: Succinate aus dem ersten Niederschlage mit Ammoniak. Es wurde aus demselben eine Lösung der Chloride dargestellt und diese mit Ammoniumsuccinat fraktioniert.

1. Erster Niederschlag von Succinaten. P: Praseodym (und Cerium), N: Neodym, L: Lanthan.

2. Zweiter Niederschlag von Succinaten. N: Neodym, mit Samarium umhüllt, S: Samarium.

3. Dritter Niederschlag, besteht ganz aus Samariumsuccinat.

4. Succinate, aus dem zweiten Niederschlage mit Ammoniak dargestellt.

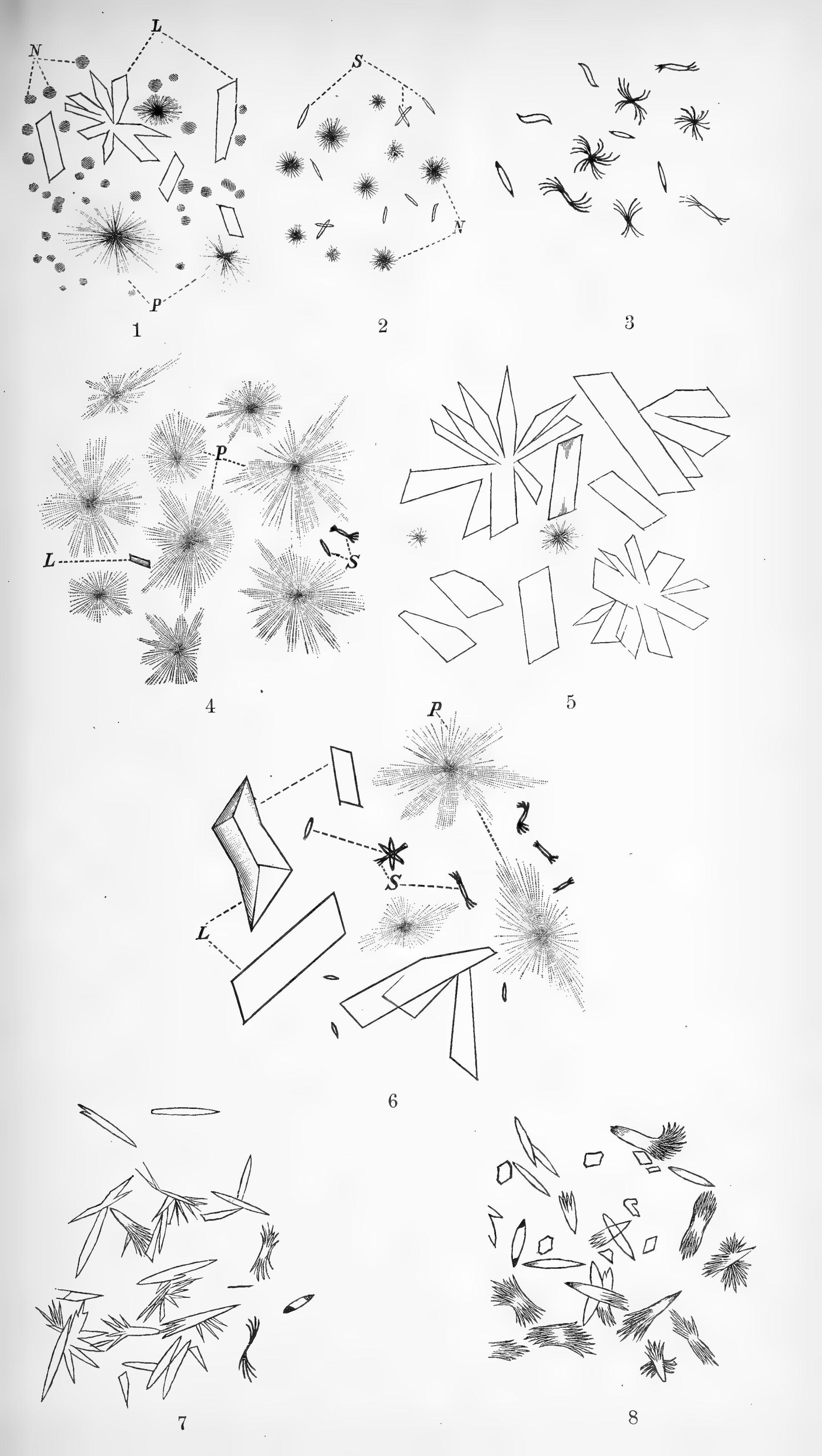
5. Succinate aus dem Filtrat von dem zweiten Niederschlage mit Ammoniak.

Vergrösserung obiger Abbildungen: 60: 1.

6. Succinate, aus einem krystallinischen Niederschlage dargestellt, welcher nach Zusatz von Alkohol zu einer kalt gesättigten Lösung von Didymsulfat entstanden war. Vergr. 60: 1.

7. Samariumsuccinat, erhalten durch zweimalige Fraktionierung von Ceritnitraten, zuerst mit Ammoniumformiat und Ameisensäure, darnach Fraktionierung des letzten (dritten) Niederschlages von Formiaten mit Ammoniumsuccinat. Verg. 120: 1.

8. Succinate von Yttrium und Erbium, erhalten aus einer Lösung von Gadoliniterden in Ameisensäure, nach mehrmaligem Abdampfen und Lösen in wenig Wasser. Vergr. 120: 1.


N
L
P
1
S
N
2
3
P
L
S
4
5
P
S
L
6
7
8

SUR LA FUSION ET LA CRISTALLISATION ET SUR LA THÉORIE DE M. TAMMANN

PAR

P. DUHEM.

Depuis un certain nombre d'années, M. TAMMANN a poursuivi, au sujet de la fusion et de la cristallisation, un grand nombre de recherches aussi ingénieuses que précises [1]. Non seulement ces recherches ont confirmé et étendu certaines observations déjà faites par d'autres expérimentateurs, mais encore elles ont mis en évidence des faits nouveaux et inattendus.

Tous les résultats expérimentaux qui avaient été obtenus par les prédécesseurs de M. TAMMANN, tous ceux qu'il a vérifiés ou découverts ont été coordonnés en une théorie extrêmement séduisante, qui présente les relations entre l'état solide et l'état liquide sous un jour imprévu.

C'est à cette interprétation théorique que nous nous proposons d'apporter ici une modification; cette modification est légère si l'on en mesure l'importance aux conséquences expérimentales, qui ne seront guère changées, mais elle est essentielle au point de vue des idées énergétiques.

Avant d'indiquer cette modification de la théorie de M. TAMMANN,

---

[1]) M. B. WEINBERG a donné un excellent exposé de ces recherches, sous le titre: *La Fusion et la Cristallisation d'après les recherches de* G. TAMMANN, dans les *Rapports présentés au Congrès international de Physique tenu à Paris en* 1901 (Tome I. p. 449).

il convient de passer rapidement en revue les faits d'expérience afin de reconnaître d'une manière précise les conclusions soit certaines, soit probables, qui s'en dégagent.

§ 1. *Les données expérimentales.*

Un premier point sur lequel M. Tammann, après d'autres expérimentateurs, a appelé l'attention est le suivant:

Il est un grand nombre de liquides dont la viscosité et la rigidité, sensiblement nulles à température élevée, augmentent au fur et à mesure qu'on abaisse la température; par refroidissement, ces liquides deviennent d'abord pâteux, puis ils se transforment graduellement en un solide vitreux. Pour de tels corps, il est impossible de tracer une ligne de démarcation entre l'état liquide et l'état de solide vitreux; ces deux états ne sont pas distincts; ils forment en réalité un seul état, l'*état isotrope*.

A cet état isotrope s'opposent nettement l'*état cristallin* ou les divers états cristallins dont la même substance est, en général, susceptible.

Selon M. Tammann, tous les liquides, suffisamment refroidis, se transformeraient graduellement en un solide vitreux si l'on parvenait à les empêcher de cristalliser; cette hypothèse, d'ailleurs fort séduisante, n'est pas nécessaire au développement de la théorie.

Dans certaines conditions de température et de pression, on peut observer le phénomène de la *congélation*, c'est à dire le passage de l'état isotrope à l'état cristallin, que pour fixer les idées, nous supposerons unique; on peut observer également le phénomène de la *fusion*, c'est à dire le passage de l'état cristallisé à l'état isotrope.

Pour une substance donnée et sous une pression donnée, la température de fusion, ou le *point de fusion* est bien déterminé; si l'on se met, par le semis d'un gerine cristallin, à l'abri des phénomènes de *surfusion*, le *point de congélation* est identique au point de fusion.

Le point de fusion varie avec la pression; selon la remarque essentielle de James Thomson, cette variation est régie par la formule de Clapeyron et Clausius.

$$(1) \qquad \frac{dT}{d\Pi} = \frac{1}{E} \frac{T}{L} (v' - v),$$

formule dans laquelle

Π représente la pression variable,

T (Π), le point de fusion sous la pression Π,

L, la chaleur de fusion sous la pression Π, à la température T (Π),

v, le volume spécifique de la phase cristalline dans les mêmes conditions,

v', le volume spécifique de la phase isotrope dans les mêmes conditions,

enfin E, l'équivalent mécanique de la chaleur.

Toutes les grandeurs qui figurent au second membre de la relation (1), sauf la différence $(v'—v)$, sont positives; le rapport $\frac{dT}{d\Pi}$ a donc le signe de $(v'—v)$. Si la fusion est accompagnée d'une augmentation de volume, ce qui a lieu dans la plûpart des cas, le point de fusion s'élève en même temps que la pression; si la fusion est accompagnée d'une diminution de volume, ce qui a lieu dans le cas de la fusion de la glace, le point de fusion s'abaisse lorsque la pression s'élève. Ces lois, bien connues, ont été maintes fois vérifiées.

Le cas dont la glace offre un exemple apparaît comme un cas exceptionnel si l'on se borne à examiner les expériences faites sous des pressions modérées, par exemple sous des pressions inférieures à 100 atmosphères. En serait-il de même si l'on employait des pressions extrêmement élevées?

Le liquide engendré par la fusion d'un solide est, en général, notablement plus compressible que le solide dont il provient. Si donc nous comprimons très fortement un solide et le liquide que donne la fusion du solide, en maintenant la température toujours égale au point de fusion sous la pression employée, la règle suivante apparaît comme possible et même comme probable: Sous les pressions Π inférieures à une certaine valeur P, la différence $(v'—v)$ est positive; elle s'annule

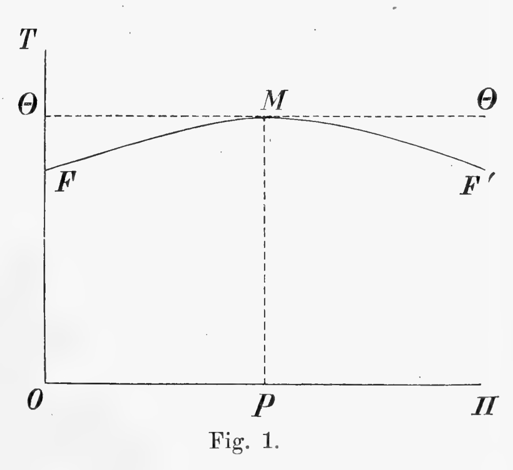


Fig. 1.

lorsque Π est égal à P; lorsque Π surpasse P, elle devient négative. Le point de fusion est alors une fonction croissante de la pression tant que la pression Π est inférieure à P; il devient une fonction décroissaute de la pression lorsque Π surpasse P.

Sur deux axes de coordonnées rectangulaires, $O\Pi$, OT (fig. 1), portons en abscisses les pressions et en ordonnées les températures. Le point qui a pour abscisse la pression Π et pour ordonnée le point de fusion T (Π) sous cette pression, marque les conditions en lesquelles le phénomène de la fusion est réversible. Lorsque la pression Π varie, ce point décrit la *courbe de fusion*. Lorsque Π augmente de O à P, la courbe de fusion monte de gauche à droite selon FM; au point M, dont l'abscisse est P et l'ordonnée Θ, elle est tangente à la ligne $\Theta\Theta'$, parallèle à $O\Pi$; lorsque la pression continue à croître au delà de P, elle descend de gauche à droite suivant MF'.

Cette allure, qui apparaît comme vraisemblable à la suite des considérations précédentes, [1]) est elle conforme aux résultats de l'expérience?

En 1891, M. B. C. Damien, [2]) après avoir étudié l'influence que la pression exerce sur un grand nombre de corps, crut pouvoir annoncer que, pour tous ces corps, la courbe des points de fusion avait la forme d'une parabole à axe vertical, convexe vers l'axe des pressions, ce qui impliquait l'existence, pour une certaine pression, d'un point de fusion plus élevé que tous les autres. M. Damien crut même avoir observé cette température maxima de fusion pour la mononitronaphtaline, la paratoluidine, la diphénylamine, la naphtylamine α.

Ces observations de M. Damien n'ont pas été confirmées par les études très précises de M. Demerliac [3]). Celui-ci a trouvé pour la benzine, la diphénylamine et la naphtylamine α une courbe de fusion qui s'élevait sans cesse de gauche à droite en tendant à devenir parallèle à l'axe des pressions, tandis que la pression croissait jusqu'à 150 atmosphères; cette courbe a l'allure d'une branche d'hyperbole dont l'asympsote serait parallèle à $O\Pi$. Il faut en conclure que s'il existe un point de fusion maximum, il n'est atteint que pour une pression très supérieure à 150 atmosphères.

Les expériences de M. Demerliac concordent en tous cas avec celles

---

[1]) P. Duhem, *Traité élémentaire de mécanique chimique*, t. II, p. 60; 1898.
[2]) B. C. Damien, *Comptes rendus*, t. CXII, p. 795; 1891.
[3]) Demerliac, *Comptes rendus* t. CXXIV, p. 75; 1897.

de M. Damien pour prouver que la courbe de fusion tourne sa concavité vers l'axe OΠ; cette conclusion est également confirmée par les expériences ultérieures de M. C. Barus et de M. Tammann.

Deux autres faits essentiels ont été notés par M. Tammann.

En premier lieu, lorsque, sous une pression variable, on abaisse graduellement la température d'une phase isotrope en surfusion, on constate que la tendance à cristalliser spontanément est d'abord très faible lorsque la température est peu inférieure au point de fusion; elle augmente lorsque la température diminue, passe par un maximum, puis diminue et devient de nouveau très petite lorsque la température est très basse.

En second lieu, la vitesse avec laquelle s'avance la surface de séparation de la phase cristalline et de la phase isotrope au sein d'un substance qui cristallise, suit une marche analogue; très faible lorsque la température est peu inférieure au point de fusion, cette vitesse augmente tout d'abord lorsque la température s'abaisse; pour une certaine température, elle passe par un maximum; elle diminue ensuite lorsque la température continue à décroître et devient très faible aux très basses températures.

Cette loi, nouvelle pour la transformation d'une forme isotrope en une forme cristalline, ne l'est pas pour la transformation d'une forme cristalline en une autre; M. Reicher [1]) en 1883, M. Gernez [2]) en 1885, l'ont reconnue en étudiant la transformation du soufre clinorhombique en soufre orthorhombique.

Tels sont les faits bien établis qu'il s'agit d'interpréter.

§ II. *Interprétation de* M. Tammann.

Voyons d'abord quelle est l'interprétation proposée par M. Tammann.

Selon M. Tammann, les derniers faits indiquent que si l'on abaisse suffisamment la température en maintenant invariable la pression, on doit atteindre un *second point de fusion*, c'est à dire une seconde température d'équilibre entre la phase isotrope et la phase cristallisée; seulement les propriétés de ce second point sont inverses de celles que manifeste le premier point de fusion; aux températures supérieures au

---

[1]) Reicher, *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, t. II, p. 251; 1883.

[2]) D. Gernez, *Journal de Physique*, 2e Série, t. IV, p. 349; 1885.

second point de fusion, la phase isotrope cristallise; aux températures inférieures au second point de fusion, la phase cristalline devient isotrope.

Il existe donc une *seconde courbe de fusion*, Φ, Φ' (fig. 2), analogue à la courbe $F\ M\ F'$, mais se rapportant à des températures plus basses. Entre les deux lignes FF' et $\Phi\Phi'$, la substance se transforme dans un sens tel que son état final soit cristallin; au dessus de la ligne FF' et au dessous de la ligne $\Phi\Phi'$, elle se transforme dans un sens tel que son état final soit isotrope.

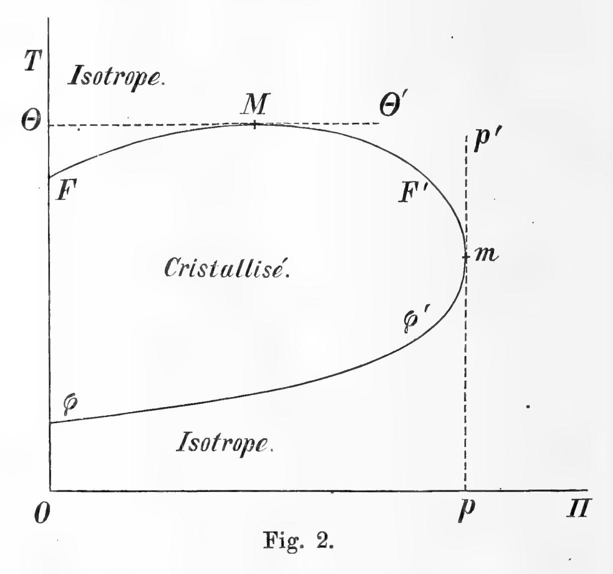


Fig. 2.

Selon une loi de thermodynamique due à J. Moutier et aujourd'hui bien connue, on en peut conclure qu'au voisinage de la ligne FF', la cristallisation du corps isotrope se produit avec *dégagement de chaleur*, tandis qu' au voisinage de la ligne $\Phi\Phi'$, cette transformation se produit avec *absorption de chaleur*; en d'autres termes, en tout point de la ligne FF', la quantité L, qui figure dans l'égalité (1), est positive; en tout point de la ligne $\Phi\Phi'$, cette quantité est négative.

M. Tammann admet que les deux courbes FF', $\Phi\Phi'$, se raccordent de manière à former une ligne analytique unique. Cette ligne présente alors un point m, d'abscisse p plus élevée que toutes les autres. En ce point, $\frac{dT}{d\Pi} = 0$; et comme la formule (1) est applicable tout le long de la ligne de fusion, on doit avoir, en ce point,

$$L = 0.$$

§ III. *Modification à l'interprétation précédente: A basse température, la phase isotrope est à l'état de faux équilibre.*

La théorie que nous venons d'exposer constitue une interprétation des faits rapportés au § I; il est clair qu'elle n'en est pas la seule interprétation possible; il serait même téméraire d'affirmer qu'elle représente l'interprétation la plus plausible.

En effet, les faits d'expérience donnent une grande vraisemblance à cet énoncé: *à une température suffisamment basse, la phase isotrope ne se transforme plus en phase cristallisée*; mais ils n'en donnent aucune à cette autre proposition; *à cette température, la phase cristallisée prend la forme isotrope.* Si donc il est très naturel d'admettre qu'en abaissant la température on puisse amener la phase isotrope à demeurer en équilibre au contact de la phase cristallisée, il n'est nullement forcé d'admettre que cet état soit un état de *véritable équilibre*; que la température, désignée par M. Tammann comme étant le *second point de fusion* sous une pression donnée, sépare les températures pour lesquelles, sous cette pression, la phase isotrope cristallise des températures pour lesquelles la phase cristalline devient isotrope.

Il est assurément aussi logique et aussi naturel d'admettre que la

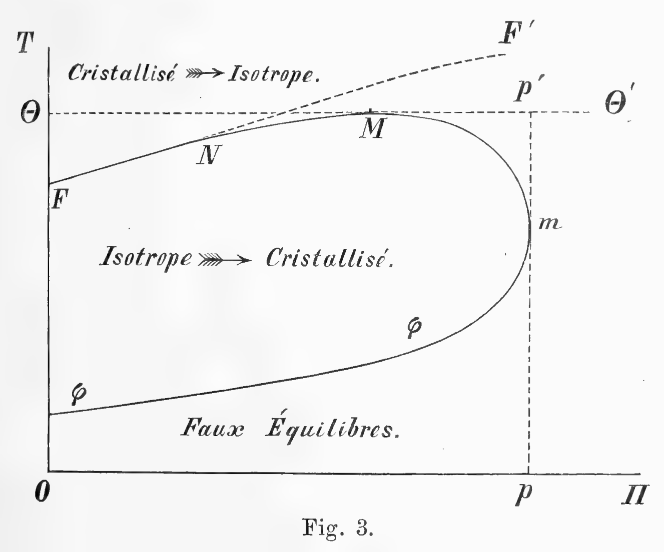


Fig. 3.

température en question est une *température limite de faux équilibre* sous une pression donnée; qu'aux températures plus élevées, sous cette

même pression, la phase isotrope cristallise; mais qu'aux températures plus basses, il ne se produit plus aucune espèce de modification, la phase isotrope et la phase cristalline demeurant également en équilibre.

S'il en est ainsi, la *ligne de fusion* FF' (fig. 3) et la *ligne limite de faux équilibre* $\Phi\Phi'$ partagent le plan en trois régions.

Dans la première région, située au dessus de FF', la phase cristallisée se transforme en phase isotrope; dans la seconde région, située entre FF' et $\Phi\Phi'$, la phase isotrope se transforme en phase cristallisée; dans la troisième région, située au dessous de $\Phi\Phi'$, aucune transformation n'est possible: le système demeure à l'état de *faux équilibre.*

Selon la théorie générale des faux équilibres, la ligne limite des faux équilibres $\Phi\Phi'$ doit se rapprocher de la ligne de fusion FF' et se confondre pratiquement avec elle à partir d'un certain point N. Donc, dans cette interprétation, comme dans l'interprétation de M. Tammann le champ qui correspond à la cristallisation du corps isotrope est un domaine clos de toutes parts.

Mais la relation (1) ne s'applique plus tout le long de la frontière de ce domaine; elle s'applique seulement le long de la ligne FN.

Aussi, bien que la frontière du domaine considéré présente en m un point d'abscisse maximum, il n'est plus nécessaire que la chaleur de fusion s'annule en ce point; il n'est plus nécessaire qu'au voisinage de la ligne $\Phi\Phi'$, la cristallisation de la phase isotrope absorbe de la chaleur; elle peut continuer à en dégager comme au voisinage de la ligne FF'. Si, sous une pression voisine de O, $(v'—v)$ est positif, la ligne FF' commence par monter de gauche à droite. Dans ce cas, la ligne qui limite le domaine de cristallisation doit présenter un point M d'ordonnée maximum Θ; mais ce point peut fort bien ne pas se trouver sur l'arc FN le long duquel la relation (1) est applicable. Dans ce cas, ce point ne correspond plus nécessairement à un changement de signe de $(v'—v)$.

L'interprétation de M. Tammann exige que l'on trouve toujours, dans le plan T O Π, une ligne le long de laquelle $v'—v = 0$ et une ligne le long de la quelle $L = 0$. La nouvelle interprétation est indépendante de l'existence de ces deux lignes.

La nouvelle interprétation évite ainsi certaines affirmations, qui découlaient nécessairement de la théorie de M. Tammann, et dont l'exactitude pouvait, dans maintes circonstances, paraître difficilement admissible.

§ 4. *Analogies diverses en faveur de la théorie qui vient d'être proposée.*

L'une des raisons qui militent en faveur de la théorie qui vient d'être proposée, c'est l'analogie étroite qu'elle établit entre le phénomène de la congélation ou de la cristallisation d'une substance isotrope, et la plûpart des changements d'état physico-chimiques.

La température d'un système chimique peut, en général, être assez abaissée pour que le système se trouve à l'état de faux équilibre. Si l'on prend un système chimique de composition donnée et si l'on en élève graduellement la température, sans changer la pression qu'il supporte, on observe très souvent les trois phases suivantes:

Tant que la température demeure inférieure à une certaine limite (*point de réaction*) le système est incapable d'aucune réaction; il demeure à l'état de faux équilibre.

Lorsque la température atteint, puis dépasse le point de réaction, le système devient capable d'une certaine réaction chimique, qu' accompagne un dégagement de chaleur.

Lorsque la température atteint, puis dépasse une nouvelle valeur, plus élevée que la précédente, le système devient capable d'une réaction inverse de la première; cette nouvelle réaction absorbe de la chaleur.

L'analogie de cette disposition, si fréquente dans l'étude des phénomènes chimiques, avec celle que nous avons imaginée pour les phénomènes de fusion est évidente.

D'ailleurs, nous avons déjà rencontré une disposition analogue pour des phénomènes plus purement physiques; selon les observations de MM. Troost et Hautefeuille; la condensation des vapeurs d'acide cyanique à l'état d'acide cyanurique ou de cyamélide, la condensation des vapeurs de phosphore à l'état de phosphore rouge offrent des particularités que l'on ne peut expliquer [1]) sans faire appel à l'existence des états de faux équilibres et sans imaginer une disposition semblable à celle que nous venons de tracer dans le cas de la fusion.

On peut ajouter que, même à la température de fusion du phosphore, le phosphore blanc solide ou liquide demeure, du moins à l'obscurité, à l'état de faux équilibre au contact du phosphore rouge; ce phénomène ressemble évidemment à l'état de faux équilibre de la phase

---

[1]) P. Duhem, *Traité élémentaire de Mécanique chimique*, Tome I, p. 244; 1897.

isotrope en présence de la phase cristalline, état dont nous supposons l'existence à très basse température.

§ 5. *Complication probable de la théorie précédente. Intervention de l'hystérèsis.*

Comme l'hypothèse de M. Tammann, l'interprétation théorique que nous venons de proposer est très simple; elle est probablement trop simple.

La phase isotrope, du moins dans les conditions où elle devient visqueuse, n'est sans doute pas de celles auxquelles on peut appliquer les théorèmes de la thermodynamique sous leur forme classique. Les propriétés de ce corps sont affectées d'hystérèsis.

Si l'on prend un tel corps à une certaine température T_0, qu'on abaisse celle-ci jusqu'à T_1 et qu'on la relève ensuite à T_0, on constate que le corps est devenu plus visqueux qu'il ne l'était primitivement à cette même température.

Ces modifications des propriétés de la phase isotrope doivent influer sur la tendance à cristalliser et compliquer singuliérement l'étude de la cristallisation.

Il est donc à prévoir que celle-ci donnera à l'expérimentateur des résultats très complexes. Essayer d'en donner dès maintenant l'analyse serait, sans doute, une tentative prématurée; nous nous contenterons donc de ces brèves indications, dans l'espoir qu'elles suggèreront de nouvelles recherches.

Bordeaux, 28 Juin 1901.

SUR QUELQUES INTÉGRALES DÉFINIES CONTENANT DES FONCTIONS DE BESSEL

PAR

W. KAPTEYN.

---

§ 1. Je me propose dans les pages suivantes de développer quelques intégrales définies, contenant des fonctions de Bessel.

La première s'obtient en comparant les intégrales de l'équation différentielle

$$(1+x^2)\frac{d^2y}{dx^2}+x\frac{dy}{dx}-n^2y=0$$

n étant un nombre entier positif. L'intégrale générale de cette équation s'écrit

$$y=A\,(x-\sqrt{x^2+1})^n+B\,(x+\sqrt{x^2+1})^n\,.$$

Posons, pour satisfaire à cette équation différentielle au moyen d'une intégrale définie,

$$y=\int_P^Q e^{-nt}\,T\,dt,$$

T étant une fonction inconnue de t et P et Q représentant des limites indépendantes de t.

En substituant cette valeur dans l'équation différentielle, on obtient

$$\int_P^Q [x^2t^2-xt+t^2-n^2]\,e^{-nt}\,T\,dt=0.$$

Or on a

$$\int xt\, e^{-nt}\, T\, dt = -\, e^{-xt}\, tT + \int e^{-xt} \frac{d}{dt}(tT)\, dt$$

$$\int x^2 t^2\, e^{-xt}\, T\, dt = -\, e^{-xt} xt^2\, T - e^{-xt} \frac{d}{dt}(t^2 T) + \int e^{-xt} \frac{d^2}{dt^2}(t^2 T)\, dt,$$

par suite l'équation précédente prend la forme

$$-\Big[e^{-xt} \Big\{ xt^2\, T + \frac{d}{dt}(t^2\, T) - tT \Big\} \Big]_P^Q +$$

$$+ \int_P^Q e^{-xt} \left[\frac{d^2}{dt^2}(t^2\, T) - \frac{d}{dt}(tT) + (t^2 - n^2)\, T \right] dt = 0.$$

Pour satisfaire à cette condition il faut d'abord que T soit une solution de l'équation différentielle

$$\frac{d^2}{dt^2}(t^2\, T) - \frac{d}{dt}(tT) + (t^2 - n^2)\, T = 0$$

ou de

$$\frac{d^2}{dt^2}(tT) + \frac{1}{t}\frac{d}{dt}(tT) + \left(1 - \frac{n^2}{t^2}\right)(tT) = 0$$

c'est à dire de l'équation de Bessel.

En représentant les fonctions de Bessel de première et de seconde espèce par $I_n(t)$ et $K_n(t)$, la première condition s'écrit, A et B représentant des constantes

$$tT = A\, I_n(t) + B\, K_n(t).$$

Ensuite il faut choisir les limites P et Q de telle sorte que

$$\Big[e^{-xt} \Big\{ xt^2\, T + \frac{d}{dt}(t^2\, T) - tT \Big\} \Big]_P^Q = 0$$

ou que

$$\Big[te^{-xt} \Big\{ \frac{d}{dt}(tT) + x\, tT \Big\} \Big]_P^Q = 0.$$

Pour satisfaire à cette condition, posons

$$tT = I_n(t);$$

alors cette condition se réduit à

$$\left[te^{-xt} \left\{ \frac{d I_n(t)}{dt} + x I_n(t) \right\} \right]_P^Q = 0$$

à laquelle on satisfera en choisissant $P = 0$ et $Q = \infty$.

En effet on a pour $t = 0$

$$I_n(t) = \frac{1}{2^n . n!} t^n$$

et pour $t = \infty$

$$I_n(t) = \sqrt{\frac{2}{\pi} \frac{1}{t^{\frac{1}{2}}}} \cos\left(t - \frac{2n+1}{4} \pi\right);$$

si donc la partie réelle de x est nulle ou positive la condition aux limites sera remplie.

De la discussion précédente on conclura

$$U = \int_0^\infty e^{-xt} \frac{I_n(t)}{t} dt = \alpha (x - \sqrt{x^2+1})^n + \beta (x + \sqrt{x^2+1})^n$$

où α et β représentent des constantes convenablement choisies. Or, en remarquant que $U = 0$ pour $x = \infty$, il est évident que β doit avoir la valeur zéro.

Pour déterminer α il suffit de comparer le développement des deux membres d'après les puissances croissantes de $\frac{1}{x}$.

D'après la formule connue

$$\int_0^\infty e^{-xt} t^p dt = \frac{p!}{x^{p+1}}$$

on a

$$U = \frac{1}{2^n . n!} \left[\frac{(n-1)!}{x^n} - \frac{1}{2(2n+2)} \frac{(n+1)!}{x^{n+2}} + \dots \right] =$$

$$= \alpha \left\{ -\frac{1}{2x} + \frac{1.1}{2.4} \frac{1}{x^3} - \dots \right\}^n$$

par suite

$$\alpha = \frac{(-1)^n}{n}.$$

En introduisant cette valeur, on trouve

$$(1) \quad \int_0^\infty e^{-xt} \frac{I_n(t)}{t} dt = \frac{1}{n} (\sqrt{x^2+1} - x)^n.$$

Cette formule est exacte pour toutes les valeurs de x dont la partie réelle est nulle ou positive.

Pour déduire de cette formule quelques autres, remarquons que l'intégration par parties donne

$$\int_0^\infty e^{-xt} \frac{I_n(t)}{t^p} dt = -\frac{1}{x}\left(e^{-xt} \frac{I_n(t)}{t^p}\right)_0^\infty + \frac{1}{x}\int_0^\infty e^{-xt} \left\{\frac{1}{t^p}\frac{dI_n}{dt} - \frac{p}{t^{p+1}} I_n\right\} dt.$$

En supposant $n > p > 0$ le premier terme du second membre se réduit à zéro; d'après la formule connue

$$\frac{dI_n}{dt} = \frac{n}{t} I_n - I_{n+1},$$

on aura donc

$$(2) \quad \int_0^\infty e^{-xt} \frac{I_n(t)}{t^{p+1}} dt = \frac{x}{n-p} \int_0^\infty e^{-xt} \frac{I_n(t)}{t^p} dt + \frac{1}{n-p} \int_0^\infty e^{-xt} \frac{I_{n+1}(t)}{t^p} dt$$

ou, en introduisant

$$\int_0^\infty e^{-xt} \frac{I_n(t)}{t^{p+1}} dt = L^n_{p+1}$$

$$L^n_{p+1} = \frac{x}{n-p} L_p{}^n + \frac{1}{n-p} L_p{}^{n+1}.$$

Cette formule nous fait connaître la valeur L^n_{p+1}, la valeur $L_1{}^n$ étant connue d'après (1). En effet, on a

$$L_2{}^n = \frac{x}{n-1} L_1{}^n + \frac{1}{n-1} L_1{}^{n+1}$$

$$L_3{}^n = \frac{x^2}{(n-1)(n-2)} L_1{}^n + \frac{(2n-1)x}{n(n-1)(n-2)} L_1{}^{n+1} + \frac{1}{n(n-2)} L_1{}^{n+2}$$

$$L_4{}^n = \frac{x^3}{(n-1)(n-2)n-3)} L_1{}^n + \frac{(3n-3)x^2}{n(n-1)(n-2)(n-3)} L_1{}^{n+1} +$$

$$+ \frac{(3n^2-3n-3)x}{(n+1)n(n-1)(n-2)(n-3)} L_1{}^{n+2} + \frac{1}{(n+1)(n-1)(n-3)} L_1{}^{n+3}$$

etc.

Ces résultats se présentent encore sous une autre forme en appliquant la formule [1])

$$\int U D^{q+1} V = \Theta - (-1)^q \int V D^{q+1} U$$

où U et V représentent deux fonctions quelconques de t, où $D = \frac{d}{dt}$ et

$$\Theta = U D^q V - D U D^{q-1} V + \ldots + (-1^q D^q U . V.$$

En posant

$$U = \frac{I_n(t)}{t} \qquad V = (-1)^{q+1} \frac{e^{-xt}}{x^{q+1}}$$

on obtient, en introduisant les limites 0 et ∞,

$$(3) \quad \int_0^\infty e^{-xt} \frac{I_n(t)}{t} dt = \overset{\infty}{\underset{0}{\Theta}} + \frac{1}{x^{q+1}} \int_0^\infty e^{-xt} D^{q+1} \left(\frac{I_n}{t}\right) dt$$

où

$$\overset{\infty}{\underset{0}{\Theta}} = - \left[\frac{e^{-xt}}{x} \frac{I_n}{t} + \frac{e^{-xt}}{x} D\left(\frac{I_n}{t}\right) + \ldots + \frac{e^{-xt}}{x^{q+1}} D^q \left(\frac{I_n}{t}\right) \right]_{t=0}^{t=\infty}.$$

D'après la valeur $I_n = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{t^{\frac{1}{2}}} \cos\left(t - \frac{2n+1}{4}\pi\right)$ pour $t = \infty$, il est évident que la valeur de l'expression entre parenthèses se réduit à zéro pour $t = \infty$. On aura donc

---

[1]) Voir HERMITE, Cours d'Analyse, p. 257.

$$\overset{\infty}{\underset{o}{\Theta}} = \left[\frac{1}{x}\frac{I_n}{t} + \frac{1}{x^2} D\left(\frac{I_n}{t}\right) + \ldots + \frac{1}{x^{q+1}} D^q\left(\frac{I_n}{t}\right)\right]_{t=0}.$$

Or, $\frac{I_n}{t}$ étant une série de la forme

$$at^{n-1} + bt^{n+1} + ct^{n+3} + \ldots$$

où $a, b, c\ldots$ représentent des constantes, on voit que les expressions

$$\frac{I_n}{t}, \quad D\left(\frac{I_n}{t}\right) \quad D^2\left(\frac{I_n}{t}\right), \ldots \quad D^{n-2}\left(\frac{I_n}{t}\right)$$

se réduisent toutes à zéro pour $t = 0$. Il en résulte

$$\overset{\infty}{\underset{o}{\Theta}} = \left[\frac{1}{x^n} D^{n-1}\left(\frac{I_n}{t}\right) + \frac{1}{x^{n+1}} D^n\left(\frac{I_n}{t}\right) + \ldots + \frac{1}{x^{q+1}} D^q\left(\frac{I_n}{t}\right)\right]_{t=0}$$

dont les termes de rang pair s'évanouiront encore. Remarquons que nous avons admis tacitement $q \geqq n-1$; si on avait $q < n-1$ la formule (3) se réduirait à

$$(4) \quad \int_o^\infty e^{-xt} D^{q+1}\left(\frac{I_n}{t}\right) dt = x^{q+1}\int_o^\infty e^{-xt}\frac{I_n}{t}\, dt.$$

Maintenant on a, après une légère reduction,

$$D\left(\frac{I_n}{t}\right) = \frac{n-1}{t^2} I_n - \frac{1}{t} I_{n+1}$$

$$D^2\left(\frac{I_n}{t}\right) = \left(\frac{(n-1)(n-2)}{t^3} - \frac{1}{t}\right) I_n + \frac{3}{t^2} I_{n+1}$$

$$D^3\left(\frac{I_n}{t}\right) = \left(\frac{(n-1)(n-2)(n-3)}{t^4} - \frac{n-1}{t^2}\right) I_n -$$

$$- \left(\frac{(n-1)(n-5)}{t^3} - \frac{1}{t}\right) I_{n+1} - \frac{3}{t^2} I_{n+2}$$

par suite

$$(n-1)\, L_2^{\,n} - L_1^{\,n+1} = x\, L_1^{\,n}$$

$$(n-1)(n-2)\, L_3^{\,n} - L_1^{\,n} + 3\, L_2^{\,n+1} = x^2\, L_1^{\,n}$$

$$(n-1)(n-2)(n-3)\, L_4^{\,n} - (n-1)\, L_2^{\,n} - (n-1\,(n-5)\, L_3^{\,n+1} +$$

$$+ L_1^{\,n+1} - 3\, L_2^{\,n+2} = x^3\, L_1^{\,n}$$

ou

$$L_2^n = \frac{x}{n-1} L_1^n + \frac{1}{n-1} L_1^{n+1}$$

$$L_3^n = \frac{1+x^2}{(n-1)(n-2)} L_1^n - \frac{3x}{n(n-1)(n-2)} L_1^{n+1} - \frac{3}{n(n-1)(n-2)} L_1^{n+2}$$

$$L_4^n = \frac{x(1+x^2)}{(n-1)(n-2)(n-3)} L_1^n + \frac{(n-5)(1+x^2)}{n(n-1)(n-2)(n-3)} L_1^{n+1} + \frac{15x}{(n+1)n(n-1)(n-2)(n-3)} L_1^{n+2} + \frac{15}{(n+1)n(n-1)(n-2)(n-3)} L_1^{n+3}$$

etc.

Il est bien évident d'ailleurs que la formule pour Θ_o^∞ donne les coefficients du développement de la fonction $\frac{1}{n}(\sqrt{x^2+1}-n)^n$ suivant les puissances croissantes de $\frac{1}{x}$.

En effet, on a

$$\frac{1}{n}\left(\sqrt{x^2+1}-x\right)^n = \frac{1}{x^n} D^{n-1}\left(\frac{I_n}{t}\right)_{t=o} + \frac{1}{x^{n+2}} D^{n+1}\left(\frac{I_n}{t}\right)_{t=o} + \dots$$

Pour déduire une autre formule de l'équation (2), substituons dans cette équation $x = 0$, alors on obtient

$$\int_o^\infty \frac{I_n(t)}{t^{p+1}} dt = \frac{1}{n-p} \int_o^\infty \frac{I_{n+1}(t)}{t^p} dt.$$

Or, l'équation (1) donne, en posant $x = 0$

$$\int_o^\infty \frac{I_n(t)}{t} dt = \frac{1}{n}$$

par suite on trouve, après quelques reductions évidentes,

$$(5) \quad \int_o^\infty \frac{I_n(t)}{t^{p+1}} dt = \frac{1}{n-p} \cdot \frac{1}{n-p+2} \cdots \frac{1}{n+p}.$$

§ 2. En second lieu, je m'occuperai des intégrales qu'on déduira aisément de l'équation

$$(6) \int_0^\infty \frac{I_m I_n}{t} dt = \frac{2}{\pi} \frac{\sin \frac{m-n}{2}\pi}{m^2-n^2}, m \neq n$$

(Acad. d. Sciences d'Amsterdam. Juin 1901). En désignant le second membre de cette équation par M_1 on voit que

$m-n$ étant pair on aura $M_1 = 0$

$m-n$ étant nul „ $M_1 = \frac{1}{2n}$

$m-n$ étant impair „ $M_1 = \frac{2}{\pi} \frac{\sin \frac{m-n}{2}\pi}{m^2-n^2}$.

Proposons nous maintenant d'évaluer les intégrales

$$\int_0^\infty \frac{I_m I_n}{t^p} dt$$

p étant un nombre entier positif.

Pour y arriver, partons de l'équation

$$\frac{d}{dt}\left[t\left(I_n \frac{dI_m}{dt} - I_m \frac{dI_n}{dt}\right)\right] = \frac{m^2-n^2}{t} I_m I_n.$$

En posant $I_n \frac{dI_m}{dt} - I_m \frac{dI_n}{dt} = U$ et divisant par t^p on aura

$$\frac{1}{t^p} \frac{d}{dt}(Ut) = (m^2-n^2) \frac{I_m I_n}{t^{p+1}}$$

d'où, en intégrant entre les limites 0 et ∞,

$$\left[\frac{1}{t^p}(Ut)\right]_0^\infty + p \int_0^\infty \frac{U}{t^p} dt = (m^2-n^2) \int_0^\infty \frac{I_m I_n}{t^{p+1}} dt.$$

Or, on sait que

$$\text{pour } t = o \qquad Ut = const. \times t^{m+n}$$

$$\text{pour } t = \infty \qquad Ut = \frac{2}{\pi} \sin \frac{m-n}{2} \pi$$

par suite on aura

$$\left[\frac{1}{t^p}(Ut)\right]_o^\infty = 0$$

quand $p < m+n$.

Cette condition étant remplie, l'équation précédente se réduit à

$$p \int_o^\infty \frac{U}{t^p} dt = (m^2 - n^2) \int_o^\infty \frac{I_m I_n}{t^{p+1}} dt.$$

En remarquant que

$$\frac{dI_m}{dt} = \frac{m}{t} I_m - I_{m+1}$$

$$\frac{dI_n}{dt} = \frac{n}{t} I_n - I_{n+1}$$

on a

$$\int_o^\infty \frac{U}{t^p} dt = (m-n) \int_o^\infty \frac{I_m I_n}{t^{p+1}} dt + \int_o^\infty \frac{I_m I_{n+1} - I_n I_{m+1}}{t^p} dt$$

donc

$$(7) \quad (m-n)(m+n-p) \int_o^\infty \frac{I_m I_n}{t^{p+1}} dt = p \int_o^\infty \frac{I_m I_{n+1} - I_n I_{m+1}}{t^p} dt.$$

Il y a un cas particulier qui se présente quand $p = m+n$; dans ce cas l'équation (7) se réduit à

$$\int_o^\infty \frac{I_m I_{n+1} - I_n I_{m+1}}{t^p} dt = 0.$$

En posant dans cette équation d'abord $p = 1$ on obtient la relation

$$\int_0^\infty \frac{I_m I_n}{t^2} dt = \frac{1}{(m-n)(m+n-1)} \int_0^\infty \frac{I_m I_{n+1} - I_n I_{m+1}}{t} dt$$

dont le second membre se déduit de l'équation (6).

En effet, d'après cette formule,

$$\int_0^\infty \frac{I_m I_{n+1} - I_n I_{m+1}}{t} dt = -\frac{2 \cos \frac{m-n}{2} \pi}{\pi} \left[\frac{1}{m^2 - (n+1)^2} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{(m+1)^2 - n^2} \right]$$

par suite

$$(8) \int_0^\infty \frac{I_m I_n}{t^2} dt = -\frac{4 \cos \frac{m-n}{2} \pi}{\pi} \times$$

$$\frac{1}{(m+n+1)(m+n-1)(m-n+1)(m-n-1)}.$$

En désignant le second membre de cette équation par M_2 on voit que

$m-n$ étant pair, on aura $M_2 = -\frac{4 \cos \frac{m-n}{2} \pi}{\pi} \times$

$$\frac{1}{(m+n+1)(m+n-1)(m-n+1)(m-n-1)}$$

$m-n$ „ impair, on aura $M_2 = 0$

$m-n-1$ „ nul, „ $M_2 = \frac{1}{4 n (n+1)}$

$m-n+1$ „ nul, „ $M_2 = \frac{1}{4 (n-1) n}.$

Les deux derniers résultats sont évidemment identiques; on les obtiendra aisément en remarquant que

$$\left(\frac{\cos \frac{m-n}{2} \pi}{m-n-1} \right)_{m=n+1} = -\frac{\pi}{2}.$$

Posons en second lieu $p = 2$; dans ce cas nous aurons, d'après (7)

$$(m-n)(m+n-2)\int_0^\infty \frac{I_m I_n}{t^3}\,dt = 2\int_0^\infty \frac{I_m I_{n+1} - I_n I_{m+1}}{t^2}\,dt$$

où, d'après (8)

$$\int_0^\infty \frac{I_m I_{n+1} - I_n I_{m+1}}{t^2}\,dt = -\frac{8\sin\frac{m-n}{2}\pi}{\pi} \times \frac{1}{(m+n+2)(m+n)(m-n+2)(m-n-2)}.$$

En introduisant cette valeur, on aura

$$(9)\quad \int_0^\infty \frac{I_m I_n}{t^3}\,dt = -\frac{16\sin\frac{m-n}{2}\pi}{\pi} \times \frac{1}{(m+n+2)(m+n-2)(m+n)(m-n)(m-n+2)(m-n-2)}.$$

En désignant le second membre de cette équation par M_3 il en résulte que

$m-n$ étant pair, on aura $M_3 = 0$

$m-n$ „ nul, „ $M_3 = \frac{1}{4(n-1)n(n+1)}$

$m-n-2$ „ nul, „ $M_3 = \frac{1}{8n(n+1)(n+2)}$

$m-n+2$ „ nul, „ $M_3 = \frac{1}{8(n-1)n(n-2)}$

$m-n$ „ impair, „ $M_3 =$ second membre (9).

Arrêtons nous ici pour faire quelques applications des formules obtenues.

En multipliant le développement connu

$$\cos(t\sin\Phi) = I_0(t) + 2\,I_2(t)\cos 2\Phi + 2\,I_4(t)\cos 4\Phi + \ldots$$

par $\frac{I_{2m}}{t}\,dt$ et intégrant entre les limites 0 et ∞, on obtient d'après la formule (6)

$$(10)\quad \int_0^\infty \frac{I_{2m}}{t}\cos(t\sin\Phi)\,dt = \frac{\cos 2m\Phi}{2m}.$$

La multiplication par $\frac{I_{2m+1}}{t}\,dt$ de la même formule donne, après intégration entre les mêmes limites,

$$(11)\quad \int_0^\infty \frac{I_{2m+1}}{t}\cos(t\sin\Phi)\,dt = (-1)^m.\frac{2}{\pi}\Big[\frac{1}{(2m+1)^2} - \frac{2\cos 2\Phi}{(2m+1)^2-2^2} + \frac{2\cos 4\Phi}{(2m+1)^2-4^2} - \dots\Big].$$

En traitant de la même manière le développement

$$\sin(t\sin\Phi) = 2\,I_1(t)\sin\Phi + 2\,I_3(t)\sin 3\Phi + 2\,I_5(t)\sin 5\Phi + \dots$$

on trouve les intégrales suivantes

$$(12)\quad \int_0^\infty \frac{I_{2m}}{t}\sin(t\sin\Phi)\,dt = (-1)^m.\frac{4}{\pi}\Big[\frac{\sin\Phi}{4m^2-1^2} - \frac{\sin 3\Phi}{4m^2-3^2} + \frac{\sin 5\Phi}{4m^2-5^2} - \dots\Big]$$

et

$$(13)\quad \int_0^\infty \frac{I_{2m+1}}{t}\sin(t\sin\Phi)\,dt = \frac{\sin(2m+1)\Phi}{2m+1}.$$

Posons dans ces formules $\Phi = \frac{\pi}{2}$, alors on aura

$$(10bis)\quad \int_0^\infty \frac{I_{2m}}{t}\cos t\,dt = \frac{(-1)^m}{2m}$$

$$(11bis)\quad \int_0^\infty \frac{I_{2m+1}}{t}\cos t\,dt = (-1)^m.\frac{2}{\pi}\Big[\frac{1}{(2m+1)^2} + \frac{2}{2m+1)^2-2^2} + \frac{2}{(2m+1)^2-4^2} + \dots\Big]$$

$$(12\,bis)\int_0^\infty \frac{I_{2m}}{t}\sin t\,dt = (-1)^m \cdot \frac{4}{\pi}\left[\frac{1}{4m^2-1^2}+\frac{1}{4m^2-3^2}+\right.$$

$$\left.+\frac{1}{4m^2-5^2}+\ldots\right]$$

$$(13\,bis)\int_0^\infty \frac{I_{2m+1}}{t}\sin t\,dt = \frac{(-1)^m}{2m+1}.$$

Or, d'après la formule connue

$$ctg\,z = \frac{1}{z} + 2z\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{z^2-n^2\pi^2}$$

on a

$$0 = ctg(2m+1\frac{\pi}{2} = \frac{2}{\pi}(2m+1)\left[\frac{1}{(2m+1)^2}+\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{(2m+1)^2-(2n)^2}\right]$$

et d'après

$$tg\,z = 2z\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{(2n-1)^2\frac{\pi^2}{4}-z^2}$$

$$0 = tg\,m\pi = -\frac{8m}{\pi}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{4m^2-(2n-1)^2}.$$

Par suite les équations (10*bis*) et (12*bis*) donnent

$$\int_0^\infty \frac{I_{2m}}{t}\cos t\,dt = \frac{(-1)^m}{2m}$$

et

$$\int_0^\infty \frac{I_{2m}}{t}\sin t\,dt = 0$$

ce qui s'accorde parfaitement avec la formule (1) quand on substitue dans celle-ci $x = i$. La même conclusion se déduira des équations (11*bis*) et (13*bis*).

En appliquant la formule (8) aux développements précédents de *cos* (t *sin* Φ) et *sin* (t *sin* Φ) on trouvera les équations suivantes

$$\int_0^\infty \frac{I_{2m}}{t^2} \cos(t \sin \Phi)\, dt = -(-1)^m . \frac{4}{\pi} \Big[\frac{1}{(4m^2-1)^2} - \frac{2 \cos 2\Phi}{(4m^2-1)(4m^2-3^2)} + \frac{2 \cos 4\Phi}{(4m^2-3^2)(4m^2-5^2)} - \dots \Big]$$

$$\int_0^\infty \frac{I_{2m+1}}{t^2} \cos(t \sin \Phi)\, dt = \frac{\cos 2m\Phi}{4m(2m+1)} + \frac{\cos(2m+2)\Phi}{4(m+1)(2m+1)}$$

$$\int_0^\infty \frac{I_{2m}}{t^2} \sin(t \sin \Phi)\, dt = \frac{\sin(2m-1)\Phi}{4m(2m-1)} + \frac{\sin(2m+1)\Phi}{4m(2m+1)}$$

$$\int_0^\infty \frac{I_{2m+1}}{t^2} \sin(t \sin \Phi)\, dt = -(-1)^m . \frac{8}{\pi} \Big[\frac{\sin \Phi}{(4m^2-1)^2} - \frac{\sin 3\Phi}{(4m^2-1)(4m^2-3^2)} + \frac{\sin 5\Phi}{(4m^2-3^2)(4m^2-5^2)} - \dots \Big]$$

Nous ne voulons pas multiplier ces applications et terminer cette note en remarquant que la méthode qui nous a conduit aux intégrales de ce paragraphe paraît s'étendre aussi à des intégrales contenant les fonctions de seconde espèce $K_n(t)$ de Bessel.

SUR LES CONGRUENCES (3, 2) CONTENUES DANS UN COMPLEXE QUADRATIQUE DE TORSEURS DE BALL

PAR

J. CARDINAAL.

---

1. Dans deux travaux antérieurs [1]) j'ai donné des exemples de la représentation géométrique des torseurs de Ball. Les pages qui vont suivre contiennent une autre application, où entre une surface du quatrième ordre à conique double. Pour bien la faire saisir, résumons brièvement le contenu des mémoires précédents.

2. Le système de torseurs en question est le complexe déterminé par quatre torseurs, autour desquels le corps rigide peut exécuter son mouvement, mouvement à quatre degrés de liberté. La surface singulière du complexe est un cylindroïde S^3 et le complexe lui-même se compose des torseurs réciproques de S^3; sa représentation géométrique s'obtient au moyen de la méthode de Caporali. Dans le premier des mémoires cités je me suis plus particulièrement occupé des torseurs à paramètre donné p; ils forment une congruence linéaire dont les axes sont les deux génératrices conjuguées de S^3, dont la valeur absolue du paramètre est de méme p. Le second traite des torseurs passant par un point ou situés dans un plan; dans le premier cas ils décrivent un cône du second degré; dans le second cas ils enveloppent une parabole.

3. Il est évident que ces représentations s'occupent toujours d'ensembles de torseurs satisfaisant à des conditions données, et que ces

---

[1]) Jahresbericht der Deutschen Mathematiker Vereinigung VII, 1, p. 61. Koninklijke Akademie van Wetenschappen, Afdeeling Wis- en Natuurkunde, Verslagen 26 Januari 1899, p. 315.

conditions sont susceptibles d'un grand nombre de variations, sources de nouveaux problèmes. Parmi ces ensembles, il en est un qui mérite une attention particulière et qui fait l'objet de ce travail.

4. Reprenons la donnée originale: quatre torseurs a, b, c, d, déterminent un complexe dont chacun des torseurs qui le composent jouit de la propriété de pouvoir être un axe autour duquel le mouvement est possible. Mais ce complexe contient évidemment le système de torseurs donné par a, b, c. En supposant le complexe construit, on peut à volonté choisir trois torseurs et un système du troisième ordre s'en déduit de nouveau; en procédant de cette manière, on obtient les divers systèmes de torseurs qui, respectivement, déterminent un mouvement à trois degrés de liberté. Cela nous mène à la détermination de tous ces systèmes contenus dans le complexe et à la résolution des problèmes suivants:

Premier problème. Etant donné le complexe quadratique de torseurs, construire les différents systèmes du troisième ordre contenus dans ce complexe.

Deuxième problème. Construire le système du troisième ordre comme intersection de deux complexes.

Troisième problème. Etant donné le complexe, représenter géométriquement un système du troisième ordre au moyen de la méthode de Caporali.

5. *Premier problème.* D'après les recherches de Ball, chaque système de torseurs du troisième ordre constitue une congruence du troisième ordre et de la seconde classe qu'on désigne par le symbole (3, 2). Les torseurs à paramètre donné constituent un système de génératrices rectilignes d'un hyperboloïde, et tous ces hyperboloïdes sont coaxiaux et ont, de plus, en commun quatre points imaginaires dans le plan à l'infini. Les trois axes de l'ensemble des hyperboloïdes sont de même des torseurs.

L'équation du système en coordonnées cartésiennes est:

$$(p_a - k)\, x^2 + (p_b - k)\, y^2 + (p_c - k) z^2 + (p_a - k)(p_b - k)(p_c - k) = 0$$

où p_a, p_b, p_c sont les paramètres des axes; k est un paramètre variable,

chaque valeur de k donne un hyperboloïde. Tâchons maintenant de construire une des congruences (3, 2) comprises dans le complexe.

Soit S^3 le cylindroïde réciproque, d sa ligne nodale, τ son plan principal. Dans le plan τ se trouvent deux génératrices perpendiculaires m_1 et m_2 à paramètre maximum et minimum et la parabole des torseurs dans τ dégénère en deux faisceaux de torseurs parallèles, respectivement perpendiculaires à m_1 et m_2. Prenons dans τ un point arbitraire M comme sommet d'un cône (M) de torseurs. Une des génératrices de ce cône est parallèle à d, deux autres sont les perpendiculaires de M sur m_1 et m_2; comme le cône possède un triple orthogonal de génératrices, il en possède une infinité et sera un cône équilatère, ce qui nous mène au thèorème: *Les cônes de torseurs à sommets situés dans le plan principal du cylindroïde sont des cônes équilatères.*

Choisissons maintenant sur le cône (M) un triple orthogonal a, b, c, dont aucune des arêtes ne se trouve dans le plan τ. D'après ce qui précède, a, b, c sont les axes d'un système d'hyperboloïdes, dont les génératrices constituent la congruence (3, 2). Afin d'en construire un, on observera que les génératrices d'un hyperboloïde doivent posséder le même paramètre k, ce qui entraîne qu'elles sont des transversales de deux génératrices conjuguées de S^3, k et k'. Chaque couple de génératrices conjuguées de S^3 est donc un couple de directrices d'un hyperboloïde à centre donné et à axes connus quant à leur direction, cet hyperboloïde est donc déterminé. En parcourant tous les couples, on obtiendra la congruence (3, 2), et on arrive aux conclusions suivantes:

a. Chaque triple orthogonal du cône (M) constitue les axes communs à un système d'hyperboloïdes; les génératrices de ces hyperboloïdes sont les rayons d'une congruence (3, 2) de torseurs.

b. Comme il y a ∞^2 cônes à sommet situé dans τ et que chaque cône possède ∞ triples, le nombre des congruences contenues dans le complexe de torseurs est de ∞^3.

6. *Deuxième problème.* Les relations qui lient les congruences (3, 2) de torseurs au cylindroïde S^3 ne deviennent complètement connues que lorsqu'on considère une de ces congruences comme l'intersection de deux complexes de torseurs. Le cylindroïde S^3 est réciproque d'un de ces complexes; déterminons le cylindroïde $S_1{}^3$ qui est réciproque du second.

Soient a, b, l un triple d'arêtes orthogonales appartenant à un cône

équilatère (M); a et b seront deux axes d'un système d'hyperboloïdes, éléments de la congruence (3, 2). Le troisième axe l est perpendiculaire à une génératrice p de S^3 qu'elle coupe en un point P, et p est la perpendiculaire commune de l et de d. Dans un plan λ perpendiculaire à l, et qui passe par conséquent par p, se trouvent deux torseurs p' et q' de la congruence (3, 2): comme ils sont réciproques par rapport à S^3 et que le cône de torseurs à centre P dégénère en deux plans dont l'un est perpendiculaire à p, un des deux torseurs situés dans λ, p' par exemple, est perpendiculaire à p. Quand on veut obtenir le second cylindroïde $S_1{}^3$, on peut donc supposer qu' une de ses génératrices est de même perpendiculaire à p', passe par le point P et est située dans le plan λ, ce qui nous mène au théorème; *Quand on considère la congruence* (3, 2,) *comme l'intersection de deux complexes quadratiques, la perpendiculaire commune aux lignes nodales des deux cylindroïdes réciproques des complexes est une génératrice commune à ces deux cylindroides.*

On voit bien maintenant pourquoi le caractère de l'intersection des deux complexes est (3, 2) au lieu de (4, 4). Les torseurs dans le plan à l'infini forment une congruence (0, 1) et les torseurs perpendiculaires à p une congruence (1, 1); il se détachent de la congruence (4, 4) et lui donnent le caractère (3, 2).

7. *Troisième problème.* Tâchons maintenant de représenter géométriquement la congruence (3, 2), et résumons d'abord les notations comme elles ont été données dans les travaux cités.

Soient encore S^3 le cylindroïde situé dans l'espace Σ, a et a' deux de ses génératrices conjuguées; prenons sur la génératrice a un point A comme foyer du plan $A\,a' \equiv \alpha$. Le plan α et son foyer A déterminent un système linéaire du troisième ordre composé de complexes linéaires de torseurs; à chaque complexe linéaire correspond un plan dans l'espace Σ_1, à chaque torseur un point. La courbe de base de la représentation se compose de deux coniques $K_d{}^2$ et $K_u{}^2$ se coupant en deux points imaginaires, et d'une droite k_1 coupant $K_d{}^2$ dans le point D_d et $K_u{}^2$ dans le point D_u. La courbe de base est le lieu géométrique des points de Σ, images non seulement d'un torseur mais d'un faisceau de torseurs. Cela posé, la courbe de base jouit des propriétés suivantes:

a. La conique $K_d{}^2$ dans le plan δ_1 est le lieu des points, images des faisceaux de torseurs ayant avec le faisceau (A, α) un torseur en commun et dont les plans sont parallèles à la droite nodale d.

b. La conique K_u^2 dans le plan v_1 est le lieu des points, images des faisceaux de torseurs ayant avec le faisceau (A, α) un torseur en commun et se composant de torseurs parallèles.

c. La droite $k_1 \equiv D_d\ D_u$ est le lieu des points, images des faisceaux de torseurs dont le centre se trouve sur a' et dont le plan passe par a.

Les plans δ_1 et v_1 sont respectivement les lieux des points, images des torseurs parallèles à d et de ceux dans le plan à l'infini.

8. Comme une congruence se compose de ∞^2 rayons, les images des congruences (3, 2) sont des surfaces dont on doit examiner les particularités. Cherchons d'abord l'ordre de la surface image.

Soit l_1 une droite quelconque dans l'espace Σ_1; elle est l'image d'une surface cubique R^3 dans Σ dont la droite nodale l passe par A, tandis que la directrice simple l' est située dans le plan α. En examinant de plus près la nature de cette surface, on observera que tous les torseurs parallèles à l se trouvent dans un plan passant par la génératrice de S^3, dont la direction est perpendiculaire à l; ce plan coupe l' en un point L; R^3 contient donc seulement une génératrice parallèle à l, l'autre se trouve dans le plan à l'infini.

Construisons maintenant les torseurs qui coupent l et l' et sont réciproques du second cylindroïde $S_1{}^3$. Comme ces torseurs appartiennent à un complexe quadratique, ils engendreront une surface réglée R^4 du quatrième ordre, aux droites nodales l et l'. Les surfaces R^3 et R^4 possèdent en général six génératrices communes; d'après ce qui précède, une d'elles se trouve dans le plan à l'infini; ensuite les torseurs du faisceau (A, α) sont respectivement perpendiculaires aux génératrices de S^3; une d'elles est donc perpendiculaire à la génératrice commune de S^3 et de $S_1{}^3$. Parmi les six torseurs communs à R^3 et R^4 il y en a donc quatre qui appartiennent à la congruence (3, 2).

Il s'ensuit:

La droite l_1 a quatre points en commun avec la surface image de la congruence (3, 2). Cette surface est donc une surface $S_1{}^4$ du quatrième ordre.

9. Cherchons le rôle que joue dans cette surface $S_1{}^4$ la courbe de base de la représentation, et, à cet effet, imaginons-nous que la droite l_1 coupe la conique K_d^2 en un point. La surface correspondante R^3 subira évidemment une transformation dont on devra se rendre compte.

Donnons à l' une position arbitraire dans le plan α. l' coupe S^3 en un point de la droite a' mais en outre en deux points; soit C un de ces points et c la génératrice sur laquelle C est situé; le torseur $A\,C$ coupe c à angle droit. Menons par $C\,A$ un plan perpendiculaire à c et dans ce plan la droite l par A, la surface réglée cubique R^3, déterminée par ces deux droites, dégénère en une surface réglée quadratique R^2 et un plan $C\,l$ contenant le faisceau de torseurs à centre C. En vertu des propriétés des points de la conique $K_d{}^2$, un point déterminé C_1 sur $K_d{}^2$ correspondra au torseur $C\,A$ et au faisceau entier $C\,l$, et l'on pourra tirer la conséquence:

Les droites de l'espace Σ_1 qui coupent $K_d{}^2$ au point C_1 sont les images de quadriques réglées ayant pour directrices une droite passant par A et située dans le plan $C\,l$; ces quadriques sont ainsi au nombre de ∞^2; ce sont des paraboloïdes hyperboliques.

La surface réglée R^2 possède quatre génératrices en commun avec la surface R^4; une de ces génératrices se trouve dans le plan à l'infini, une autre est perpendiculaire à la génératrice p; il en reste donc deux dont les images sont les points d'intersection de l_1 avec la surface $S_1{}^4$. La conique $K_d{}^2$ est ainsi une conique double de $S_1{}^4$.

10. Supposons maintenant que l_1 coupe la conique $K_u{}^2$ en un point et examinons de même les changements qui surviendront dans la surface R^3. Donnons encore à l' une position arbitraire dans le plan α et menons par A une parallèle m à l' qui coupe en C à angle droit la génératrice c. m détermine un faisceau de torseurs parallèles situés dans le plan $m\,c$; dans ce plan on mène par A une droite arbitraire l et, par un raisonnement analogue à celui du paragraphe précédent, on arrive aux conclusions:

La surface R^3 dégénère en un plan de torseurs parallèles mc et une quadrique réglée R^2.

Les droites passant en Σ_1 par un point C_1 de $K_u{}^2$ sont les images des quadriques réglées R^2 ayant pour directrices une droite par A dans le plan $m\,c$ et une parallèle l' à m dans le plan α.

Les surfaces R^2 et R^4 ont quatre génératrices (torseurs) en commun. Le torseur perpendiculaire à la génératrice commune de S^3 et de $S_1{}^3$ n'appartient pas à la congruence (3, 2), mais, parmi les génératrices communes, il n'y a pas de droite à l'infini, puisque celle-ci appartient au

faisceau $m\ c$. Les torseurs communs appartenant à la congruence (3, 2) sont donc au nombre de trois. On en déduit:

La droite l_1 qui a un point en commun avec la conique $K_u{}^2$ coupe encore la surface $S_1{}^4$ en trois points. La conique $K_u{}^2$ est donc une conique simple de $S_1{}^4$.

11. Considérons enfin dans Σ_1 une droite qui coupe k_1. On donne encore à l' une position arbitraire dans le plan α; par le point C où elle coupe la génératrice a' on mène le plan $C\ a$. Chaque droite l passant par A et située dans ce plan détermine avec l' les deux directrices d'une surface réglée R^2, qui sera du second degré, puisque le plan $C\ a$ se détache de R^3. Parmi les quatre torseurs communs à R^2 et R^4, le torseur à l'infini n'appartient pas à la congruence (3, 2); le torseur perpendiculaire à p appartient au faisceau $C\ a$; on aura donc trois torseurs communs à R^4 et R^2, ce qui donne en Σ_1 trois points d'intersection avec $S_1{}^4$ non situés sur k_1. La droite k_1 est donc une droite simple de $S_1{}^4$.

On déduit maintenant des considérations précédentes la conclusion générale:

Les images des ∞^3 congruences (3, 2) de torseurs appartenant au complexe réciproque de S^3 sont ∞^3 surfaces du quatrième ordre à conique double. La conique double est $K_d{}^2$; la conique $K_u{}^2$ et la droite k_1 font partie de toutes les surfaces.

12. Une analyse détaillée de la surface $S_1{}^4$ dépasserait certainement le but de cette communication; nous nous contenterons donc de quelques remarques sur quelques intersections particulières et enfin nous examinerons un cas particulier.

D'après les travaux cités, les images des hyperboloïdes qui constituent une congruence (3, 2) sont des coniques coupant respectivement en deux points les coniques de base $K_d{}^2$ et $K_u{}^2$. Ces coniques sont les intersections partielles de la surface $S_1{}^4$ avec des plans bitangents. La théorie des surfaces du quatrième ordre à conique double nous apprend en outre que ces plans bitangents peuvent encore avoir des positions particulières, qui sont causes qu'une conique dégénère en deux droites.

Examinons maintenant les cas particuliers des hyperboloïdes qui y correspondent et reprenons à cet effet l'équation déja employée (5).

13. Soit donc encore le système des hyperboloïdes donné par:

$$(p_a - k)\,x^2 + (p_b - k)\,y^2 + (p_c - k)\,z^2 + (p_a - k)(p_b - k)(p_c - k) = 0$$

et soit $p_a > p_b > p_c$.

Pour les cônes du système on trouve $k = p_a$, $k = p_b$, $k = p_c$.
L'équation du système en coordonnées tangentielles devient:

$$(p_b - k)(p_c - k)\zeta_1{}^2 + (p_c - k)(p_a - k)\zeta_2{}^2 + (p_a - k)(p_b - k)\zeta_3{}^2 + \zeta_4{}^2 = 0$$

et la condition pour qu'une quadrique devienne une conique est de même $k = p_a$, $k = p_b$, $k = p_c$.

Posons $k = p_b$; l'équation du système devient

$$(p_a - p_b)\,x^2 - (p_b - p_c)\,z^2 = 0\,,$$

ce qui prouve que la quadrique à paramètre p_b dégénère en deux plans passant par l'axe *b*.

La même substitution dans la seconde équation donne deux points sur l'axe *b*.

Ce résultat est d'ailleurs évident par la géométrie, car l'axe *b* coupe deux génératrices conjuguées b' et b'' et détermine par conséquent deux plans $b\,b'$ et $b\,b''$; dans chaque plan se trouve un faisceau de torseurs à paramètre *b*, dont les centres sont les points $b\,b'$ et $b\,b''$.

La substitution $k = p_a$, $k = p_c$ conduit à deux autres couples de plans qui seront néanmoins imaginaires.

Les considérations précédentes mènent à la conclusion que la congruence (3, 2) de torseurs possède un caractère particulier, puisque la congruence générale (3, 2) contient dix plans à faisceaux de rayons et cinq plans à rayons enveloppes de coniques; d'ailleurs les quadriques qui constituent une congruence (3, 2) auront quatre points et huit plans tangents en commun.

14. La recherche des images des quadriques réglées et des faisceaux de torseurs dans les couples de plans conduit aux conclusions suivantes:

Les coniques images des quadriques réglées de la congruence (3, 2) peuvent dégénérer trois fois en une couple de droites. Une de ces couples est réelle, les deux autres sont imaginaires.

Il est facile de trouver encore une couple de droites sur la surface $S_1^{\,4}$. Construisons en Σ_1 la quadrique réglée passant par la courbe de base complète; cette quadrique est l'image de la congruence linéaire des torseurs à paramètre a. Comme l'intersection avec $S_1^{\,4}$ est composée de la conique K_d^2 qui compte double, de K_u^2 et de k_1, le reste de l'intersection sera encore une droite coupant k_1, K_d^2 et K_u^2.

15. Examinons enfin un système de quadriques réglées d'un caractère tout à fait particulier. Prenons, comme tantôt, dans le plan τ le point M comme sommet d'un cône (M) de torseurs, et, comme triple orthogonal de torseurs dont les arêtes sont en même temps les axes communs au système d'hyperboloïdes, choisissons les deux torseurs à paramètre maximum et minimum m_1 et m_2 situés dans le plan τ et la parallèle l à la droite nodale d du cylindroïde S^3. On voit maintenant sans peine que chaque hyperboloïde dégénère en deux plans parallèles équidistants du plan τ; chacun de ces plans contient un faisceau de torseurs parallèles à paramètre déterminé; comme ces mêmes plans contiennent encore un autre faisceau de torseurs parallèles, il s'ensuit que ces hyperboloïdes dégénérés coïncident deux à deux, ce qui s'accorde avec le fait que la congruence (3, 2) est de la seconde classe.

Imaginons-nous maintenant que dans l'espace Σ_1 on ait construit le faisceau d'hyperboloïdes images des congruences linéaires de torseurs à paramètre donné. Les génératrices du cône à sommet D_u et à directrice K_d^2 sont des droites qui chacune déterminent un hyperboloïde; une couple de droites appartenant à une de ces surfaces est l'intersection du cône avec un plan passant par la tangente à K_u^2 dans le point D_u, et ces droites sont les images des faisceaux de torseurs parallèles situés dans des plans parallèles au plan principal τ de S^3.

On voit encore que la congruence (3, 2), dans ce cas particulier, est complétée pas les torseurs parallèles à la droite nodale d et par ceux dans le plan à l'infini et qu'elle ne change pas quand on fait mouvoir le point M sur le plan τ; et on déduit des considérations précédentes:

La surface $S_1^{\,4}$, image de la congruence (3, 2) particulière des torseurs situés dans des plans parallèles au plan principal τ de S^3, et de

ceux parallèles à la droite nodale d, dégénère en un cône du second degré à sommet D_u et à directrice K_d^2. A ce cône il faut joindre les plans δ_1 et υ_1.

Remarquons enfin que dans les considérations précédentes nous ne nous sommes occupés que des éléments réels; l'étude des éléments imaginaires exigerait une discussion plus étendue.

SUR LE TRANSPORT DES LIQUIDES PAR LE COURANT ÉLECTRIQUE

PAR

E. VAN DER VEN.

En étudiant les recherches de M. M. G. WIEDEMANN et C. FREUND [1]) sur le transport des liquides par le courant électrique, j'ai été frappé de l'absence totale d'une correction des données directes de l'observation, dont la nécessité me semble pourtant sauter aux yeux.

Je veux parler de la part que la pression hydrostatique doit avoir au transport total, pression qui a son origine dans la différence, continuellement croissante, entre les poids spécifiques des solutions de sels métalliques, séparées par une cloison poreuse. Tandis que le métal est déposé par le courant à la cathode, il se reforme du sel à l'anode : et comme les deux solutions ne correspondent qu' imparfaitement, le poids spécifique de celle qui remplit le vase poreux, et dans laquelle la cathode est plongée, s'abaissera bientôt au-dessous de celui de la solution qui environne ce vase et dans laquelle se trouve l'anode; cette différence doit aller sans cesse en augmentant.

Pour me convaincre de l'importance de l'effet que la pression hydrostatique, résultant de cette différence des poids spécifiques, doit avoir sur le transport total, j'ai entrepris la série d'observations suivante, pour lesquelles je me suis servi d'un appareil en tout conforme à celui dont M. WIEDEMANN a fait usage et dont on trouve la description dans chaque manuel de physique de quelque importance.

La solution de sulfate de cuivre, dont les deux vases ont été remplis jusqu'au même niveau, contenait 10 parties de sulfate sur 100 parties d'eau distillée. (Poids spécifique 1,064). Le courant était fourni par un accumulateur ($E = 2$ volts).

---

[1]) G. WIEDEMANN, *Pogg. Ann.*, 163, pag. 321.
C. FREUND, *Wied. Ann.*, 243, pag. 44.

17 juin 1901.

Temp.	Intensité du courant.	Durée de l'écoulement.		Poids du liquide écoulé.
15° C.	1,7 Amp.	1″57^m —	2″12^m	1,635 gr.
		2 30	45	665 „
		50	3 5	720 „
		3 14	29	2,020 „
17° C.		33	48	050 „
		52	4 7	135 „
		4 14	29	250 „
17° C.	1,6 Amp.	33	48	350 „

18 juin. (Suite).

13°,8 C.	1,56 Amp.	9″31^m —	9″46^m	2,235 gr.
		51	10 6	270 „
		10 14	29	410 „
		34	49	565 „
		54	11 9	580 „
		11 14	29	610 „
16°4 C.	1,48 Amp.	34	49	650 „

Total . . . 33,145 gr.

Il ressort de ces observations que le poids des quantités écoulées va toujours en augmentant et on pourrait croire que, le transport étant proportionnel à l'intensité du courant, cette augmentation devrait être attribuée à l'élévation de la température et par suite du pouvoir conducteur des solutions, occasionnée par le passage du courant. Mais, comme l'on voit, l'intensité du courant va plutôt en diminuant, une circonstance que nous croyons devoir expliquer par le fait que le rapport, dans lequel la diminution de la densité des solutions nuit à leur pouvoir conducteur, l'emporte sur le rapport dans lequel l'élévation de la température lui est favorable.

Nous ferons voir que c'est en effet la différence continuellement croissante entre les poids spécifiques des deux solutions qui est la cause probable de l'erreur constante dont nos observations semblent être affectées.

Les observations étant terminées, j'ai déterminé les poids spécifiques des deux solutions; j'ai trouvé

pour celui de la solution intérieure 1,021 et
" " " " " extérieure 1,069.

Donc, à la fin des observations, c'était comme si les deux vases étaient remplis d'une solution de même poids spécifique (1,021), mais que la hauteur de la solution, qui entourait le vase poreux, était devenue $\frac{1069}{1021} = 1,048$ fois plus grande que la hauteur du liquide contenu dans ce vase; comme le vase poreux était haut de 15 cm., cette colonne liquide imaginaire serait haute de 15,72 cm.

Supposons maintenant que la différence des poids spécifiques ait varié proportionnellement au temps; alors, à la fin de chacun des quinze quarts d'heure que les observations ont duré, il a du exister à l'extérieur un excès de pression hydrostatique, occasionnée par les différences de poids des colonnes liquides, qui correspondait successivement à des hauteurs de 0,048, 0,096, 0,192, etc. ...... 0,672, 0,72 cm., pour un poids spécifique commun de 1,021. Si, pendant les quinze quarts d'heure, le niveau extérieur s'était continuellement élevé de 0,36 cm. au-dessus du niveau intérieur, la pression hydrostatique aurait également contribué au transport total.

Pour déterminer directement cette quantité, j'ai d'abord rempli les deux vases, jusqu'au diamètre horizontal du tube d'écoulement, d'une solution de sulfate de cuivre d'un poids spécifique 1,021; puis, après avoir indiqué sur le tube vertical le point, qui était élevé de 10 $\times$ 3,6 mm. au-dessus du niveau commun, j'ai maintenu le vase extérieur rempli jusqu'à ce point pendant quinze quarts d'heure consécutifs. La quantité de liquide, qui s'est écoulée sous l'influence de la pression hydrostatique seule, atteignait un poids de 84,5 gr.; soit donc 8,45 gr. pour une différence de hauteur de 3,6 mM.

Corrigeons maintenant les poids des quantités, écoulées pendant chacun des quarts d'heure, en tenant compte de la partie que la pression hydrostatique y a contribué.

Pour le poids de la quantité écoulée pendant le dernier quart d'heure nous avons trouvé 2,650 gr. et pour celle écoulée pendant le premier quart d'heure, 1,635; différence: 1,015 gr. Donc, si nous supposons

que la pression a augmenté proportionnellement au temps, les corrections à apporter aux observations successives seront:

0,068, 0,135. 0,203, etc. ..... 0,947, 1,015 gr.

et les quantités successivement transportées par le courant seul:

				f	f^2
1,635 —	0,068 =	1,567 gr.	—	0,101 gr.	0,011
665	135	530 „	—	138 „	21
720	203	517 „	—	151 „	23
2,020	271	749 „	+	081 „	06
050	338	712 „	+	044 „	02
135	406	729 „	+	061 „	03
250	474	776 „	+	108 „	10
350	541	809 „	+	141 „	20
235	609	626 „	—	042 „	02
270	677	593 „	—	075 „	06
410	744	666 „	—	002 „	00
565	812	753 „	+	085 „	07
580	880	700 „	+	032 „	01
610	947	663 „	—	005 „	00
650	1,015	635 „	—	033 „	01
		25,025 gr.			Σf^2 0,113
	15	1,668 gr.			

Donc, le transport total par le courant seul a été 25,025 gr. et le transport moyen en quinze minutes: 1,668 gr. avec une erreur probable: $\pm\ 0{,}6745 \sqrt{\frac{\Sigma f^2}{14{,}15}} = \pm\ 0{,}015$ gr. Il suit de là que le transport total par la pression hydrostatique seule a été 33,145—25,025 gr. = 8,12 gr., valeur qui s'accorde assez bien avec celle trouvée plus haut; surtout si l'on observe que, pendant la nuit qui a interrompu notre série d'observations, le contact des deux solutions a causé une diminution de la différence des poids spécifiques et, par conséquent, de la pression hydrostatique. Celà résulte d'ailleurs aussi de nos observations, qui font voir que le poids du liquide, écoulé pendant le dernier quart d'heure de la première partie, surpasse de 0,115 gr. le poids écoulé pendant le premier quart d'heure de la seconde.

J'ai été fort étonné que ni l'un ni l'autre des deux auteurs cités n'aient fait mention de l'influence que le phénomène signalé pourrait avoir sur les résultats de leurs recherches. Au contraire, dans le travail de M. WIEDEMANN il n'est dit mot de la cause même d'une pression hydrostatique, et si M. FREUND fait mention de la différence entre les poids specifiques avant et après les expériences, c'est à un tout autre point de vue. [1])

Pour déterminer comment, dans le cas de trois solutions de sulfate de cuivre de densité différente, le poids du liquide transporté dépend de l'intensité du courant, M. WIEDEMANN nous donne quelques séries d'observations, dont voici une: [2])

i	m	$\frac{m}{i}$
148	3,30 gr.	2,23
138	3,01 „	2,18
118	3,48 „	1,10
64,5	1,36 „	2,11
		Moyenne 2,16

Il faut supposer, — quoique l'auteur ne nous en dise rien —, que chacune des valeurs de m est la moyenne des données de plusieurs observations, pendant lesquelles l'intensité du courant a été maintenue constante. Une seule observation, ayant rapport à chaque intensité différente, serait une base trop peu certaine pour y baser une règle générale; surtout si, comme c'est ici le cas, le rapport de trois des quatre valeurs successives ne surpasse presque pas l'unité. Mais, même si notre supposition est conforme à la réalité, il reste encore à savoir si ces valeurs moyennes sont corrigées de la part que la pression hydrostatique a prise au transport total.

Si, par contre, chacune des quatre valeurs de m est le résultat d'une seule observation, alors leur combinaison en une valeur moyenne perd toute valeur, à moins que l'auteur, en changeant l'intensité du courant, n'ait en même temps démonté l'appareil et renouvelé la solution de sulfate. Même en supposant que cette précaution ait été prise, les

[1]) C. FREUND, ibid., pag. 53.
[2]) G. WIEDMANN, ibid., pag. 332.

quatre observations ne sauraient être été réunies en un résultat commun, sans être corrigées de la part différente que la pression hydrostatique a prise dans chacune d'elles. En effet, si les rapports des poids spécifiques des solutions extérieure et intérieure, et avec eux les corrections de m, étaient proportionnels à l'intensité du courant, on pourrait se dispenser de ces corrections, parce que, en les omettant, on ne changerait rien à l'égalité ou à l'inégalité des valeurs $\frac{m}{i}$; mais, quoique le dépôt de métal à la cathode suive cette proportionnalité, il n'en est pas nécessairement de même du rapport des densités des deux solutions, séparées par la cloison poreuse.

La sobriété que l'auteur observe dans la communication des détails de ses expériences, sobriété qui nuit — peut-être trop — à notre confiance en son travail, nous a engagé à le refaire. Nous espérons publier ailleurs ces recherches, dont la communication dans ce volume exigerait un espace plus grand que celui dont il nous est permis de disposer.

Haarlem, 30 juillet 1901.

VARIABLE STARS OF LONG PERIOD

BY

EDWARD C. PICKERING.

The problem presents itself to every owner of a telescope, how to use it in order to obtain results of real scientific value. The number of telescopes of moderate size, 10 to 30 cm. aperture, is very large, and out of all proportion to the results obtained with them. Such investigations as the motion of stars in the line of sight, micrometric measures of position, and details in the surfaces of the planets are now pursued with such skill, aided by the most powerful telescopes in the world, that work with small instruments is, in most cases, wasted. One kind of work, the observation of variable stars by ARGELANDER's method, is usually recommended for small telescopes, but here the results will be of but little value unless made according to a definite system. It has been the aim of the Harvard College Observatory to render such observations of real value, as will be seen by the references given below to its publications. Visual observations, by ARGELANDER's method, of variable stars of small range are of little value, since both the accidental and the systematic errors may amount to several tenths of a magnitude, or a large portion of the total change. The photometer in use here with the 15-inch Equatorial gives results whose probable error is less than three one hundredths of a magnitude. A variation of a tenth of a magnitude can be determined with certainty. Observations on a single night, with such an instrument, are more valuable in determining small and rapid variations, than those extending over months, made by the eye alone. See Harvard Circulars, Nos. 23, 30 and 41. Again, if the variation is regular, it is much better to observe the light-curve once for all with the photometer, when subsequent observations will only be required to determine the period and its variations, if any. On the other

hand, variables of long period and large range can be observed to great advantage by ARGELANDER's method. It is only necessary to select stars very slightly brighter and fainter than the variable, and estimate the intervals in grades, taking great care to identify correctly both the variable and the comparison stars. When the range is large, the mere statement, that the variable is slightly brighter than a given star and fainter than another, is nearly as valuable as an estimate in grades. The number of known variables of long period is now so great, that many observers could occupy themselves in making such observations. Each star should be observed by some one at least once a month, and preferably once a week, and observations when the star is visible only in the morning twilight are of special value. The greater portion of stars of this class appear to be irregular in their variations, so that observations extending over many years will be required to determine the nature of their changes.

When the stars are brighter than the tenth magnitude, the charts of the Bonn Durchmusterung are indispensable in identifying the regions and the comparison-stars. The recent republication of these charts, which had become out of print, now brings them within the reach of all. The size of the charts and the minuteness of the images of the stars, however, render it difficult to use them at the telescope. Accordingly, photographic enlargements on a scale of $1' = 0.1$ cm., have been made of the region 3° square surrounding 69 of these variables. Copies of these enlargements will be given free of cost to experienced observers, who are ready to cooperate in these observations, (Circular N°. 53). For stars from the tenth to the thirteenth magnitude, HAGEN's Atlas Stellarum Variabilium, Series I, II, and III, is equally indispensable.

Such observations as have been described above, together with a vast number of similar observations which have been made during the last half century, would have but little value unless reduced to a uniform system, so that they may be compared with one another. A large part of the photometric work of the Harvard College Observatory during the last twenty five years may be used for this purpose. Rather more than a million settings have been made with the meridian photometer at the stations in Cambridge and Arequipa, Peru. The light of all the stars from the North to the South Pole, and of the seventh magnitude and brighter, has been determined upon a uniform system of stellar

magnitudes. Besides this, all stars of the ninth magnitude and brighter, in zones 20′ wide, and at intervals of 5° in declination, have been measured according to the same system. We have thus about forty thousand stars scattered in all parts of the sky, whose light is known. This work is now being extended to the fainter stars. With the polarizing photometer attached to the 15-inch Equatorial, two stars can be compared photometrically, even if they are as faint as the thirteenth magnitude, provided that they are within half a degree of each other. During the last three years, the writer has made nearly two hundred thousand photometric comparisons with a telescope of 30 cm. aperture, mounted horizontally. Stars as faint as the thirteenth magnitude can be compared with this instrument when within forty minutes of the meridian. The scale of stellar magnitudes in use for the brighter stars may thus be extended to the thirteenth magnitude. This scale will be still further extended by the cooperation, which has been effected by the Yerkes, Lick, Mc Cormick, and Harvard Observatories. In this work similar photometers are used on telescopes having apertures of 100, 90, 65, and 38 cm. It is expected that in this way, the scale of magnitudes will be extended to the faintest stars visible in the largest telescopes as yet constructed, and that we shall have accurate standards of magnitudes distributed ever the whole sky for stars as faint as the sixteenth, or even the seventeenth magnitude.

Having thus secured a uniform and consistent standard scale, the next problem is to reduce the observations of variables to it. The original observations of the great work of ARGELANDER on variable stars, from the years 1838 to 1867, were published in 1869. As these observations were not reduced, but little use could be made of them. A reduction to the photometric scale has recently been published in Volume XXXIII of the Harvard Annals. Similar reductions of the observations of SCHMIDT, and of the early observations of SCHÖNFELD, appear in the same volume. VALENTINER has recently published the much more extensive, later work of SCHÖNFELD, and it is hoped that the results may be similarly reduced to the photometric scale. The observations made at Harvard, and some of those made elsewhere, of sixteen circumpolar variables, from 1889 to 1899, have been reduced to the photometric scale and published in full in the Annals, Vol. XXXVII, Part I. Similar observations of 56 other variable stars of long period are now in the hands of the printer, and will form Part II of the same volume.

A large piece of work is now in preparation here, which, if carried out, will greatly facilitate the reduction of observations of variable stars. In the Catalogues accompanying HAGEN's Atlas all of the stars on each chart are arranged in a sequence, thus giving the relative, although not the absolute, brightness. It is proposed to measure photometrically a number of stars on each of these charts and thus reduce the magnitudes to the photometric scale. This has already been done for a large number of the charts. If it is completed, useful observations can be made of any of these variables, very simply. It will only be necessary to select any stars on the chart which are slightly brighter and slightly fainter than the variable. The record will consist of the date, and the catalogue numbers of these stars. The observations will be improved if the intervals are estimated, and the hour and minute also noted. For long period variables of large range, however, this is not essential. If such observations, for which no apparatus but an ordinary telescope is required, are made systematically, results of great value will be obtained. If all variables of long period could be observed according to this system, our knowledge of the laws regulating these curious and interesting objects would be greatly increased.

HARVARD College Observatory,
Cambridge, Mass., U. S. A.
July 27, 1901.

NOUVELLES CONTRIBUTIONS A LA CONNAISSANCE DES MARÉES DANS LE DÉTROIT DE MACASSAR

PAR

J. P. VAN DER STOK.

---

1. La connaissance des marées dans le détroit de Macassar a une importance particulière pour l'étude de plusieurs problèmes, tant au point de vue de la pratique qu'à celui de la théorie.

Si l'on se demande, où il faut chercher l'origine des ondes remarquables, presque exclusivement mono-diurnes, qui se propagent vers l'ouest dans la mer de Java, c'est à Macassar et dans les régions voisines de ce port de mer qu'on observe pour la première fois l'annulation presque complète de l'onde semi-diurne M_2 et, en même temps, le commencement d'un renforcement considérable des ondes monodiurnes K_1 et O.

C'est donc dans ces parages qu'il faut chercher la cause de ces marées particulières, puisque la propagation de l'onde dans la mer de Java se fait d'une manière trop régulière et trop conformément à la formule pour la vitesse V de propagation des ondes d'une grande longueur

$$V = \sqrt{gh} \quad ,$$

formule dans laquelle g représente l'accélération due à la pesanteur et h la profondeur du détroit, pour qu'on puisse supposer que les ondes, provenant de la mer de la Chine, aient une influence appréciable sur les phénomènes des marées, telles qu'on les observe sur les côtes septentrionales de Java.

Il est donc désirable qu'il soit fait une étude aussi exacte que possible des ondes qui jouent un rôle prépondérant dans la marche de ce phénomène.

Le caractère de l'onde originaire de la mer de Banda, qui, de là se propage vers l'ouest dans la mer de la Sonde et vers Macassar, est bien connu: l'onde qui, issue de l'Océan Indien, se fraye vers le nord une voie par les détroits des petites îles de la sonde est assez bien étudiée. Mais les données connues vers la fin de 1896 et publiées en 1897 [1]) ne conduisent qu'à une solution incomplète et peu convaincante du problème, comment les lignes de phase égale des marées partielles (auxquelles j'ai donné le nom de lignes homocumènes) doivent être tracées dans le détroit de Macassar. Cette incertitude est due en premier lieu à la grande difficulté d'obtenir des observations exactes dans ces parages à peine habités, et, en second lieu, à ce que les observations, faites dans ces régions, présentent des irrégularités bien plus grandes qu'en d'autres lieux de l'Archipel Indien, ce qui est probablement dû aux forts courants qui se font sentir dans ce détroit.

C'est surtout sur la côte de Célèbes, où la profondeur est très grande, que ces irrégularités se présentent, de sorte qu'une longue série d'observations pourrait seule permettre d'obtenir des valeurs moyennes exactes pour les constantes des marées.

Aussi, dans l'ouvrage mentionné (plus haut), la remarque a été faite que les résultats obtenus pour les stations de Donggala et de Tontoli n'étaient guère concluants et, à plus forte raison, que les lignes homocumènes tracées sur les cartes des ondes partielles M_2 et K_1 dans le détroit de Macassar devaient être considérées comme provisoires.

Depuis 1896, les observations ont été continuées jusqu' à la fin de 1899 aux stations nommées dans cet atlas, tandis qu' à la côte orientale de l'île de Bornéo, où jusqu' alors les observations manquaient, de nouvelles stations ont été établies, qui font connaître la nature des marées dans ces parages et le long des grandes rivières, qui ont leur embouchure dans le détroit. Les observations faites dans ces nouvelles stations sont d'une assez grande importance pratique, vu le développement industriel et commercial des régions orientales de l'île de Bornéo dans ces dernières années.

Je m'abstiens de donner des détails concernant la méthode suivie pour le calcul des constantes des marées; il suffit de faire remarquer

---

[1]) Wind and weather, currents, tides and tidal streams in the East-Indian Archipelago. Batavia, 1897.

que les constantes des ondes M_2, O et N ont été calculées, après classification des valeurs observées d'après la période de ces ondes, tandis que les constantes des ondes S_2, K_1, P et K_2 ont été déduites des moyennes mensuelles pour les heures d'observation.

La méthode suivie dépend des données, mais, en principe, elle est la même que celle que j'ai expliquée dans une publication antérieure. [1])

2. Macassar. Lat. 5°8′ S: Long. 119°24′ E. Les constantes des marées ont été calculées d'après des observations faites à 9 heures du matin, 2 heures et 6 heures du soir, pendant cinq années; le nombre total des observations est donc de 5475. Les valeurs moyennes peuvent toutes être regardées comme exactes; aussi sont-elles peu différentes des valeurs données dans l'atlas. Pour le calcul des constantes de la période météorologique *Sa* et de la marée partielle de longue durée *Ssa*, j'ai fait usage des moyennes mensuelles de six années, y compris celles de juillet 1899 à juin 1900.

Table I

Constantes des marées à Macassar.

	1894—95		1895—96		1896—97	
	H		*H*		*H*	
	cm.	$\varkappa$	cm.	$\varkappa$	cm.	$\varkappa$
S_2	10,1	184°	13,2	198°	12,3	201°
M_2	8,2	63°	7,8	72°	8,5	63°
K_1	27,1	303°	29,3	302°	25,7	300°
O	13,3	266°	19,3	271°	17,2	276°
P	9,8	277°	9,9	322°	8,6	309°
N	3,6	332°	1,9	328°	2,9	333°
K_2	3,1	229°	4,1	209°	3,9	266°
Sa	—	—	—	—	—	—
Ssa	—	—	—	—	—	—

[1]) Getij-constanten in de baaien van Telok-Betong en Sabang. Versl. verg. W. en N. Afd. Kon. Akad. v. W. 1899.

	1897—98		1898—99		Moyennes	
	H		*H*		*H*	
	cm.	$\varkappa$	cm.	$\varkappa$	cm.	$\varkappa$
S_2	10,8	181°	8,9	208°	11,1	194°
M_2	8,1	52°	8,8	98°	8,3	70°
K_1	27,9	300°	28,3	294°	27,7	300°
O	18,6	269°	16,4	309°	17,0	278°
P	11,4	302°	13,0	269°	10,5	296°
N	2,7	359°	1,7	24°	2,6	347°
K_2	4,9	252°	8,3	208°	4,9	233°
Sa	—	—	—	—	8,8	326°
Ssa	—	—	—	—	2,1	229°

3. Donggala. Lat. 0°40′ S; Long. 119° 44′ E. Les constantes ont été calculées pour quatre années d'observations, faites à 9 heures du matin, 2 heures et 6 heures de l'après-midi; le nombre total des observations est donc de 4380; les observations de 1896 étaient incomplètes, et je n'en ai fait usage que pour le calcul des constantes de *Sa* et *Ssa*.

Les constantes présentent d'assez grandes différences; pourtant, les moyennes totales doivent être considérées comme assez exactes; les moyennes mensuelles présentent de fortes oscillations, de sorte que les constantes de *Sa* et *Ssa* sont moins concluantes que celles des périodes de courte durée.

Table II.

Constantes des marées à Donggala.

	1895		1897		1898		1899	
	H		*H*		*H*		*H*	
	cm.	$\varkappa$	cm.	$\varkappa$	cm.	$\varkappa$	cm.	$\varkappa$
S_2	37,8	206°	41,5	201°	40,1	211°	38,8	215°
M_2	33,4	152°	45,9	155°	58,0	167°	51,3	160°
K_1	23,2	278°	26,9	276°	17,3	267°	22,1	286°
O	7,3	254°	3,6	223°	16,5	239°	15,7	235°
P	12,7	313°	4,1	251°	3,6	264°	6,0	334°
N	3,4	136°	5,9	79°	2,7	95°	2,6	120°
K_2	8,5	213°	4,5	170°	8,2	207°	8,4	190°
Sa	19,6	358°	12,8	183°?	8,9	289°	11,1	314°
Ssa	7,2	278°	8,9	105°?	1,9	57°	5,4	320°

	Moyennes	
	H	
	cm.	$\varkappa$
S_2	39,6	208°
M_2	47,2	159°
K_1	22,4	277°
O	10,8	239°
P	6,6	291°
N	3,6	108°
K_2	7,4	195°
Sa	6,8	315°
Ssa	1,8	307°

4. Tontoli. Lat. 1°0′ N; Long. 120°53′ E. Les constantes ont été calculées d'après des observations faites à 9 heures du matin, 2 heures et 6 heures du soir pendant quatre années; le nombre total est de 4380.

Ici les moyennes mensuelles présentent des fluctuations d'une nature très irrégulière, de sorte qu'on ne saurait attribuer une grande valeur aux constantes des périodes de longue durée. Les valeurs des constantes pour la marée K_1 ne sont pas non plus bien concordantes pour les années différentes, de sorte que la moyenne doit être acceptée comme une approximation assez grossière.

Les constantes moyennes de S_2, M_2 O, N et K_2 peuvent être considérées comme concluantes, ce qui prouve que la non conformité des autres valeurs ne saurait être attribuée avec raison à des défauts d'observation, mais plutôt à l'effet des courants et des vents sur le niveau de la mer. La valeur anormale des constantes pour l'année 1895—1896 de l'onde M_2, donnée dans l'atlas, était due à une erreur de calcul.

Table III.

Constantes des marées à Tontoli.

	1895—96 H cm.	1895—96 κ	1896—97 H cm.	1896—97 κ	1897—98 H cm.	1897—98 κ	1899 H cm.	1899 κ
S_2	33,4	192°	33,7	199°	35,7	202°	38,6	201°
M_2	45,5	163°	40,2	163°	38,1	159°	44,0	159°
K_1	18,6	254°	21,4	294°	7,2	309°	6,5	318°
O	12,3	238°	16,6	226°	16,5	217°	11,0	229°
P	6,2	67°	2,3	35°	15,7	304°	9,1	319°
N	4,1	145°	5,1	130°	6,8	149°	8,2	109°
K_2	6,9	206°	6,2	214°	14,2	239°	6,8	245°
Sa	10,3	167°	5,2	192°	11,9	290°	17,4	319°
Ssa	10,4	197°	16,4	213°	10,9	237°	2,7	212°

Moyennes

	H cm.	κ
S_2	35,4	199°
M_2	42,0	161°
K_1	14,4	285°
O	14,0	227°
P	5,8	328°
N	6,1	131°
K_2	8,5	229°
Sa	5,4	275°
Ssa	10,1	215°

5. Baie de Balik Papan. Lat. 1°16′ S.; Long. 116°48′ E. Nouvelle station.

Les constantes ont été calculées d'après des observations faites trois fois par jour, depuis juillet 1899 à juin 1900; donc d'un nombre total de 1095 observations. Elles ont été faites sous la surveillance du maître de port.

Les valeurs des constantes sont évidemment aussi exactes qu'on peut l'attendre d'une série d'une année.

Les constantes de M_2 et S_2 peuvent être considérées comme concluantes; les autres ont besoin de confirmation ou de correction par des observations prolongées.

Dans les communications du Bureau Hydrographique [1]), on trouve la remarque que, quoique le régime semi-diurne soit évidemment bien plus fort que le régime mono-diurne, le temps de haute marée, un jour après la date de nouvelle ou de pleine lune, ne saurait être regardée comme un véritable établissement de port, parce que les variations de niveau sont loin de suivre la loi générale. Les constantes données ici montrent la justesse de cette remarque et, en outre, que cette anomalie est due à l'excessive grandeur de la marée solaire S_2, qu'on trouve partout dans ces parages; ce qui fait qu'après la date d'eau vive l'époque de haute marée varie d'abord plus lentement que d'ordinaire, et que, pendant les jours de morte eau, la marée est presque exclusivement mono-diurne et d'un régime différent suivant la saison.

Table IV.

Constantes des marées à Balik Papan
Côte orientale de Bornéo

	H cm.	$\varkappa$
S_2	50,1	204°
M_2	57,6	153°
K_1	17,3	203°
O	15,0	257°
P	13,3	189°
N	6,2	125°
K_2	12,5	182°
Sa	9,6	19°
Ssa	2,8	208°

[1]) Mededeelingen op zeevaartkundig gebied over Nederlandsch Indië, no. 19. avril 1900.

6. Moeara Djawa. Lat. 0°37′.5 S; Long. 117°17′.5 E.

Nouvelle station sur le bras sud de la rivière de Koetei ou Mahakkam, à 16 kilomètres de la mer.

Les constantes ont été déduites d'une série de 4738 observations horaires, faites treize fois par jour, de 6 heures du matin à 6 heures du soir, pendant un an; juin 1899 à mai 1900.

Cette rivière est remarquable au point de vue hydrographique parce qu'elle forme un grand delta à plusieurs embouchures, quoique les marées de mer et les marées fluviales soient assez fortes, et que la profondeur du détroit soit très grande, contrairement à la règle généralement admise que seules les rivières déversant leurs eaux dans une mer peu profonde et à marées peu marquées, forment des deltas.

7. Samarinda. Lat. 0°30′ S; Long. 117°8′.5 E.

Nouvelle station, située à une distance de 46 kilomètres environ de la mer, mesurée le long du bras sud de la rivière de Koetei.

Les constantes des marées, (excepté celles de l'onde N) ont été calculées d'après un nombre de 6253 observations faites, à chaque demi-heure, de 6 heures du matin à 5 heures du soir, pendant les huit mois de janvier à septembre 1898.

8. Batoe Panggal. Lat. 0°32′ S; Long. 117°6′ E.

Nouvelle station, située à 52½ kilomètres de la mer, mesurées le long du bras sud de la rivière de Koetei.

Les constantes n'ont été calculées que pour les marées partielles M_2, O et M_4 puisque la détermination des constantes qu'on déduit des moyennes mensuelles offre d'assez grandes difficultés, et conduit à un résultat peu concluant quand la série n'embrasse pas une année complète.

Table V

Constantes des marées dans la rivière de Koetei (Mahakkam).

	Moeara Djawa		Samarinda		Batoe Panggal.	
	H		H		H	
	cm.	$\varkappa$	cm.	$\varkappa$	cm.	$\varkappa$
S_1	11,8	200°	14,0	339°	—	—
S_2	32,1	256°	26,2	261°	—	—
M_2	49,1	198°	42,4	209°	36,5	208°
K_1	16,9	318°	17,7	300°	—	—
O	13,5	285°	21,6	271°	18,4	267°
P	11,5	302°	3,5	237°	—	—
N	4,2	152°	—	—	—	—
K_2	11,0	241°	9,6	229°	—	—
M_4	1,6	292°	2,3	113°	1,8	23°
Sa	26,7	317°	—	—	—	—
Ssa	10,1	73°	—	—	—	—

Les nombres $\varkappa$ (arguments) de l'onde M_2 à Samarinda et à Batoe Panggal, 209° et 208°, sont presque absolument les mêmes, donc on peut les considérer comme concluants; à plus forte raison, le nombre de la même onde à Moeara Djawa, 198°, peut être regardé comme exact, puisqu'il a été déduit d'une plus longue série d'observations faites dans les mêmes conditions. La distance de Samarinda à Moeara Djawa, mesurée le long de la rivière, étant de 30 kilomètres, la théorie donne pour la profondeur moyenne de la rivière entre ces deux stations:

$$h = \frac{V^2}{g}\left[\frac{30{,}000}{11^\circ \times 3600} \times 28^\circ{,}984\right]^2 \times \frac{1}{9{,}78} = 48{,}9\,\text{M}.$$

Ce résultat est assez conforme aux faits.

Les valeurs trouvées pour les ondes mono-diurnes sont moins satisfaisantes, puisque, à Moeara Djawa, les nombres $\varkappa$ des ondes K_1 et O sont plus grands qu'à Samarinda.

9. Boeloengan. Lat. 2°50′ N; Long. 117°22′ E.

Nouvelle station, située à 50 kilomètres environ de l'embouchure de la rivière de Boeloengan.

Les constantes ont été calculées au moyen d'un nombre de 1095 observations, faites trois fois par jour, pendant l'année de juin 1898 à mai 1899.

Tabl. VI.

Constantes des marées sur la rivière de Boeloengan.

	H cm.	$\varkappa$
S_2	15,1	291°
M_2	28,2	336°
K_1	16,9	319°
O	7,3	254°
P	3,2	264°
N	3,8	228°
K_2	2,0	254°
Sa	41,6	347°
Ssa	18,8	28°

10. Si, résumant les résultats obtenus, on réunit les nombres $\varkappa$, pour autant qu'ils peuvent être regardés comme concluants, et qu'on applique une correction pour la différence de longitude, en les réduisant à la longitude de Batavia, on trouve:

Table VII.

Nombres $\varkappa$ dans le détroit de Macassar.

				Valeurs réduites à la longitude de Batavia.		
	M_2	K_1	O	M_2	K_1	O
Tontoli	161°	—	227°	134°	—	213°
Donggala	159°	277°	239°	134°	264°	228°
Balik Papan[1]	153°	—	257°	134°	—	247°
Kotta Baroe	160°	—	—	141°	—	—
Macassar	70°	300°	278°	46°	287°	265°

L'aperçu donné dans cette table conduit aux conclusions suivantes:

a. Que l'onde mono-diurne se meut du nord au sud dans le détroit de Macassar, mais avec une vitesse bien plus lente que ne l'indiquerait la formule théorique pour une onde libre.

---

[1]) Voir l'atlas mentionné sous (1), page 198.

Les lignes homocumènes de l'onde mono-diurne K_1, tracées sur la carte de 1896, peuvent donc être considerées comme assez exactes.

b. Que l'onde résultante semi-diurne ne se propage pas du tout dans le détroit, de sorte que, tout le long du canal, le niveau présente des oscillations synchrones, tandis que, dans le voisinage de Macassar, le mouvement ondulatoire s'éteint à peu près et assez brusquement.

Cette conclusion indique que les lignes homocumènes de l'onde M_2 de la carte de 1896 ont besoin d'une correction, et doivent être remplacées par une seule ligne, tracée parallèlement à la direction du détroit.

c. En traçant les lignes homocumènes d'après les données calculées, on obtient sans doute un aperçu synoptique très utile; mais, en suivant cette voie, on ne saurait se faire une idée claire du mécanisme des marées, ce qui doit être le but final de toute représentation graphique. Il sera donc désirable de poser l'hypothèse, d'ailleurs bien fondée, que le mouvement ondulatoire dans le détroit de Macassar est la résultante de deux ondes élémentaires qui, en se mouvant en sens contraire, interfèrent d'une manière différente pour les ondes semi-diurnes et monodiurnes.

L'onde résultante peut être représentée par l'expression :

$$z + z^1 = Ae^{-k^2x} \cos(nt - C - mx) + Be^{-k^2(L-x)} \cos(nt - C^1 - m(L-x)) \quad (a)$$

et les constantes des marées, calculées pour les trois stations, Macassar ($x = 0$), Donggala ($x = l$), Tontoli ($x = L$) suffiront pour déterminer les six inconnues que renferme cette formule pour chaque onde partielle.

$A \cos(nt - C)$ représente l'onde élémentaire de la mer de la Sonde, à l'entrée méridionale du détroit;

$B \cos(nt - C^1)$ l'onde élémentaire, originaire de la mer de Célèbes, à l'entrée septentrionale du détroit; $m = \frac{2\pi}{\lambda}$, λ = longueur d'onde k^2 = coefficient d'extinction.

Si on réussit à trouver pour les inconnues des valeurs qui satisfassent à l'équation (a), les constantes élémentaires ainsi déterminées donneront le moyen de tracer un système double d'homocumènes se propageant en direction contraire, et qu'on pourrait distinguer par des couleurs différentes.

Utrecht, août 1901.

LA CONFIGURATION FORMÉE PAR LES VINGT-SEPT DROITES D'UNE SURFACE CUBIQUE

PAR

J. DE VRIES.

---

1. Dans le petit travail actuel je me propose de faire connaître une méthode assez simple pour arriver à la position mutuelle des droites que renferme une surface cubique générale, F_3.

Les tangentes de F_3 issues d'un point P de la surface, forment un cône du quatrième degré. Un des plans tangents doubles de ce cône coïncide avec le plan tangent de F_3 en P; les vingt-sept plans bitangents que le cône possède encore, coupent F_3 en des cubiques décomposables. Donc, la surface cubique générale contient vingt-sept droites.

2. Soit d une droite de F_3. Par le point de d situé à l'infini on peut mener quatre tangentes à la cubique que F_3 a en commun avec le plan à l'infini. Il est évident que le plan mené par une de ces tangentes et par d, contient une parabole située sur F_3. Dans l'ensemble des coniques que F_3 a en commun avec les plans du faisceau dont d est l'axe, il y a donc *quatre paraboles.*

Il en suit que le lieu des centres de ces coniques est une courbe gauche du quatrième degré, G_4. [1])

Puisque tout plan de ce faisceau porte seulement une conique, l'axe d doit être une sécante triple de G_4. Cela revient à dire que trois coniques de l'ensemble actuel ont leur centre sur d.

Des douze intersections de F_3 et G_4, trois sont placées sur d et quatre

---

[1]) L'idée d'employer la courbe auxiliaire G_4 m'a été suggérée par M. P. H. Schoute.

se trouvent à l'infini (centres des quatre paraboles); les cinq intersections restantes sont évidemment les centres de coniques dégénérées.

Donc, *toute droite de* F_3 *est rencontrée par cinq couples de droites, qui appartiennent à la surface cubique.*

3. Soient a_1, a_2, a_3, a_4 quatre droites de F_3, non situées deux à deux dans un même plan.

Leurs transversales b_5, b_6, ayant quatre points en commun avec la surface, appartiennent aussi à F_3.

Considérons la surface réglée quadratique déterminée par a_1, a_2, a_3. Son intersection avec F_3 se compose des droites a_1, a_2, a_3, b_5, b_6 et d'une sixième droite que je nomme b_4.

De la même manière on trouve que la surface contient encore une droite b_1 coupée par a_2, a_3, a_4, une droite b_2 rencontrée par a_1, a_3, a_4 et une droite b_3 s'appuyant sur a_1, a_3, a_4.

Il va sans dire que F_3 renferme aussi les deux transversales des droites b_1, b_2, b_3, b_4; je les appelle a_5 et a_6.

La position mutuelle des douze droites a_k, b_k est représentée par le tableau suivant, où chaque signe × indique que la droite a qui se trouve dans la même ligne verticale, est rencontrée par la droite b placée dans la même ligne horizontale.

	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6
b_1		×	×	×	×	×
b_2	×		×	×	×	×
b_3	×	×		×	×	×
b_4	×	×	×		×	×
b_5	×	×	×	×		
b_6	×	×	×	×		

4. Il est clair que le plan mené par a_1 et b_5 contient une troisième droite de F_3; je la désigne par $(a_1\, b_5)$.

Puisque a_5 et a_6 ne rencontrent pas la droite a_1, leurs intersections avec le plan $a_1\ b_5$ doivent appartenir aux droites b_5 et $(a_1\ b_5)$.

Si b_5 était coupée par a_5 et par a_6, les droites a_3, a_4, a_5, a_6 appartiendraient à la surface réglée quadratique déterminée par b_1, b_2, b_5, ce qui est impossible.

Si les traces de a_5 et a_6 se trouvaient toutes les deux sur la droite $(a_1\ b_5)$, les plans $a_2\ b_5$, $a_3\ b_5$, $a_4\ b_5$ seraient rencontrés par a_5 et a_6 sur les droites $(a_2\ b_5)$, $(a_3\ b_5)$, $(a_4\ b_5)$. Alors la surface réglée quadratique définie par a_5, a_6 et b_5 porterait les droites $(a_1\ b_5)$, $(a_2\ b_5)$, $(a_3\ b_5)$, $(a_4\ b_5)$; donc elle aurait sept droites en commun aves la surface cubique.

Par conséquent, l'une des droites a_5 et a_6 est coupée par b_5, l'autre par $(a_1\ b_5)$. Convenons de désigner par a_6 celle de ces deux droites qui est rencontrée par b_5. Il en suit que a_5 est coupée par b_6.

Le tableau ci-dessus peut maintenant être complété comme il suit.

	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6
b_1		×	×	×	×	×
b_2	×		×	×	×	×
b_3	×	×		×	×	×
b_4	×	×	×		×	×
b_5	×	×	×	×		×
b_6	×	×	×	×	×	

Les deux sextuples gauches a_k et b_k forment évidemment une configuration symmétrique; c'est un *double-six* de *Schlaefli*.

5. Considérons le plan qui coupe F_3 en a_k, b_l et $(a_k\ b_l)$. Son intersection avec la droite a_l ne peut être placée sur a_k ni sur b_l; elle se trouve donc sur la droite $(a_k\ b_l)$. Le même raisonnement fait voir que la droite $(a_k\ b_l)$ est rencontrée par b_k.

Par suite, la droite $(a_k\ b_l)$ se confond avec la droite $(a_l\ b_k)$, et forme l'intersection des plans $a_k\ b_l$ et $a_l\ b_k$. Désignons cette droite par $c_{kl} \equiv c_{lk}$.

En considérant le plan a_k, b_l, c_{kl}, on voit que la droite c_{kl} est coupée par les droites c_{pq} et c_{rs}.

Donc, les vingt-sept droites a_k, b_k, c_{kl} se rangent en quarante-cinq plans tritangents dont trente contiennent les droites a_k, b_l, c_{kl}, tandis que les quinze plans restants portent les droites c_{kl}, c_{pq}, c_{rs}.

On voit facilement que les droites de F_3 se rangent en trente-six double-six. Outre le double-six constitué par les droites a_k, b_k, on a vingt systèmes composés par les droites

$$\begin{matrix} a_k, & a_l, & a_m, & c_{pq}, & c_{nq}, & c_{np}; \\ c_{lm}, & c_{km}, & c_{kl}, & b_n, & b_p, & b_q; \end{matrix}$$

et quinze double-six symbolisés par

$$\begin{matrix} a_k, & b_k, & c_{lm}, & c_{ln}, & c_{lp}, & c_{lq}; \\ a_l, & b_l, & c_{km}, & c_{kn}, & c_{kp}, & c_{kq}. \end{matrix}$$

6. Considérons le double-six formé par les droites

$$\begin{matrix} a_1, & a_2, & a_3, & c_{56}, & c_{46}, & c_{45}; \\ c_{23}, & c_{13}, & c_{12}, & b_4, & b_5, & b_6. \end{matrix}$$

Pour construire une telle configuration, on peut prendre une droite quelconque c_{12} et cinq droites a_1, a_2, c_{56}, c_{46} et c_{45} qui la rencontrent; il n'y a qu' *une* surface cubique renfermant ces six droites.

Supposons, en particulier, que les droites a_1 et a_2 se coupent en un point D. Parce que b_4 doit être la deuxième transversale des droites a_1, a_2, c_{46}, c_{45}, elle coïncidera avec la transversale de c_{46} et c_{45} qui passe par le point D. De même, les droites b_5 et b_6 contiendront D, en recontrant respectivement les couples c_{56}, c_{45} et c_{56}, c_{46}.

Après avoir construit les droites c_{13} et c_{23}, on complète le double-six par la droite a_3 qui, étant transversale de c_{23}, c_{13}, b_4 et b_5, passe aussi par le point D.

Il est clair que D sera un *point double* de la surface cubique.

Remarquons maintenant que la droite b_1 doit être située dans le plan a_2 c_{12}. Mais, d'après la position particulière des droites a_1 et a_2, la troisième droite de ce plan coïncide avec a_1.

On a donc $b_1 \equiv a_1$, et, de même, $b_2 \equiv a_2$, $b_3 \equiv a_3$, $a_4 \equiv b_4$, $a_5 \equiv b_5$, $a_6 \equiv b_6$.

Par suite, chacune des six droites de F_3 qui se rencontrent en le point double D, remplace deux droites de la surface générale. Les quinze droites restantes sont les intersections de F_3 avec les quinze plans $a_k\, a_l$.

7. On sait que les six droites $a_k \equiv b_k$ sont les intersections de F_3 avec le cône quadratique formé par les tangentes à la surface cubique au point double D.

Supposons que ce cône dégénère en deux plans dont l'un contient les droites a_1, a_2, a_3 et l'autre les droites a_4, a_5, a_6 ; alors D est un *point biplanaire*.

Puisqu' on a $b_2 \equiv a_2$, la droite a_3 remplace alors encore la droite c_{12}. On a donc

$$a_1 \equiv b_1 \equiv c_{23}\,, \quad a_2 \equiv b_2 \equiv c_{13}\,, \quad a_3 \equiv b_3 \equiv c_{12}\,;$$
$$a_4 \equiv b_4 \equiv c_{56}\,, \quad a_5 \equiv b_5 \equiv c_{46}\,, \quad a_6 \equiv b_6 \equiv c_{45}.$$

Si l'intersection d des plans tangents du *point biplanaire* D appartient à la surface, elle remplace évidemment deux des droites a, par exemple a_1 et a_4. On voit sans peine qu' on aura alors

$$a_2 \equiv b_2 \equiv c_{13} \equiv c_{34}\,; \quad a_3 \equiv b_3 \equiv c_{12} \equiv c_{24}\,;$$
$$a_5 \equiv b_5 \equiv c_{46} \equiv c_{16}\,; \quad a_6 \equiv b_6 \equiv c_{45} \equiv c_{15}\,;$$
$$a_1 \equiv b_1 \equiv a_4 \equiv b_4 \equiv c_{23} \equiv c_{56} \equiv d.$$

Le plan $d\, c_{14}$ qui remplace le plan tritangent $a_1\, b_4\, c_{14}$ est le plan tangent de F_3 en tout point de d (*droite torsale*).

Si D devient un *point uniplanaire*, de sorte que les deux plans tangents coïncident, on trouve facilement qu'il y a

$$a_1 \equiv b_1 \equiv a_4 \equiv b_4 \equiv c_{23} \equiv c_{56} \equiv c_{26} \equiv c_{35}\,;$$
$$a_2 \equiv b_2 \equiv a_5 \equiv b_5 \equiv c_{13} \equiv c_{46} \equiv c_{16} \equiv c_{34}\,;$$
$$a_3 \equiv b_3 \equiv a_6 \equiv b_6 \equiv c_{12} \equiv c_{45} \equiv c_{15} \equiv c_{24}\,,$$

tandis que ces trois droites torsales sont rencontrées respectivement par les droites complanaires c_{14}, c_{25} et c_{36}.

8. Revenons au double-six formé par les droites a_k, b_k, et supposons que a_2 et a_3 se rencontrent en un point D_1, tandis que a_4 en a_5 aient en commun le point D_2.

On s'en convainct immédiatement que les droites b_2 et b_3 passent alors par D_2. De même, b_4 et b_5 se rencontrent en D_1.

Parce que b_1 doit être la deuxième transversale des droites a_2, a_3, a_4, a_5, elle coïncidera avec la jonction des *points doubles* D_1 et D_2. Le même raisonnement nous fait voir que la droite $D_1\ D_2$ remplace encore la droite a_6.

En observant que maintenant les droites a_4, b_5 et a_6 sont complanaires, on en déduit que a_6 coïncide avec c_{45}. D'une manière analogue on prouve que $D_1\ D_2$ remplace aussi c_{23}.

Eu égard à la configuration générale, on trouve finalement que, sur la surface cubique *binodale*, on a

$$a_6 \equiv b_1 \equiv c_{23} \equiv c_{45} \equiv D_1\ D_2\ ;$$

$$a_2 \equiv c_{36}\ , \quad a_3 \equiv c_{26}\ , \quad a_4 \equiv c_{56}\ , \quad a_5 \equiv c_{46}\ ;$$

$$b_2 \equiv c_{13}\ , \quad b_3 \equiv c_{12}\ , \quad b_4 \equiv c_{15}\ , \quad b_5 \equiv c_{14}.$$

La droite torsale $D_1\ D_2$ est unie à c_{16} par un plan tangent.

9. Il est très facile de prouver que, pour la surface cubique à *trois points doubles* D_1, D_2, D_3, on peut dériver du cas général l'arrangement de ses droites en posant par exemple

$$\begin{aligned} a_3 &\equiv b_3 \equiv a_4 \equiv b_4 \equiv D_1\, D_2, \\ a_5 &\equiv b_5 \equiv a_6 \equiv b_6 \equiv D_1\, D_3, \\ c_{35} &\equiv c_{36} \equiv c_{45} \equiv c_{46} \equiv D_2\ D_3. \end{aligned}$$

Les plans tangents menés par ces trois droites torsales contiennent respectivement les droites complanaires c_{34}, c_{56}, c_{12}.

Puis on a

$$a_1 \equiv b_1,\ a_2 \equiv b_2,\ c_{13} \equiv c_{14},\ c_{23} \equiv c_{24},\ c_{25} \equiv c_{26},\ c_{15} \equiv c_{16}.$$

Si, finalement, la surface possède *quatre points doubles*, on peut poser

$$a_1 \equiv a_2 \equiv b_1 \equiv b_2 \equiv D_1\, D_4, \quad c_{13} \equiv c_{23} \equiv c_{14} \equiv c_{24} \equiv D_1\, D_2,$$
$$a_3 \equiv a_4 \equiv b_3 \equiv b_4 \equiv D_2\, D_4, \quad c_{15} \equiv c_{25} \equiv c_{16} \equiv c_{26} \equiv D_1\, D_3,$$
$$a_5 \equiv a_6 \equiv b_5 \equiv b_6 \equiv D_3\, D_4, \quad c_{35} \equiv c_{36} \equiv c_{45} \equiv c_{46} \equiv D_2\, D_3.$$

Outre ces six droites torsales on a encore les droites complanaires c_{12}, c_{34}, c_{56}. Chacune d'elles s'appuye sur deux arêtes opposées du tétraèdre $D_1\, D_2\, D_3\, D_4$.

THE FAT OF THE EGG OF THE COMMON FOWL

BY

T. E. THORPE.

The yolk of the egg of the common fowl contains in addition to water and proteids, a small quantity of cholesterol, a yellow colouring matter having the spectroscopic characters of lutein (Hoppe-Seyler), a minute quantity of a sugar and a considerable amount of fat.

The average composition of the yolk of the fresh egg has been stated as follows (Parkes):

Water	47,19
Proteids	15,63
Lecithin	10,72
Fat	22,84
Cholesterin	1,75
Soluble salts	0,35
Insoluble salts	0,61
Undetermined and loss	0,91

The relative weights of the yolk and white of the egg have been variously stated by different observers. According to Prout it is as 1 to 2,096; according to Lehmann as 1 to 1,48; whilst Polack gives 1 to 1,68. There can be little doubt that the ratio varies from egg to egg.

The fat is usually regarded as a mixture of olein, palmitin and stearin. Aliphatic acids also occur in lecithin, which according to Diaconow is a cholin salt of distearyl-glycerin-phosphoric acid, in which the stearic acid may be replaced by palmitic and oleic acids. It

is possible that there are several distinct varieties of lecithin, analogous to tristearin, tripalmitin and triolein.

Leo Liebermann found that yolk-fat was a mixture of a solid and liquid fat. The solid portion consisted mainly of tripalmitin with a relatively small quantity of stearin. On hydrolysing the mixed fats, Liebermann estimated that the acids were present in approximately the following amounts: Oleic acid 40 per cent, palmitic acid 38 per cent, and stearic acid $15\,{}^1/_4$ per cent. Liebermann came to the conclusion that other glycerides than triglycerides were present in egg-fat. Egg-fat would thus appear to be an exception to what has hitherto been accepted as a well established fact, viz that all animal fats consist wholly of triglycerides.

Thanks to the kindness of Lady Roscoe of Woodcote Lodge, Horsley, and of Mrs. Williamson of High Pitfold, near Haslemere, who furnished me with an abundant supply of material, I have been able to re-investigate the nature of egg-fat with specal reference to its constitution.

To obtain the fat the eggs were heated in boiling water for about 30 minutes, quickly cooled, and the yolks separated from the whites and shells. About 100 eggs were employed.

In the case of the Horsley eggs which were derived from pure-bred hens and which averaged $61\,{}^1/_2$ grams in weight, the weights of yolks, whites and shells, expressed in per cents, were as follows:

Yolk	29,6
White	56,9
Shell and membrane	13,5
	100.0

Ratio of yolk to white 1 : 1,92.

In the case of the High Pitfold eggs, which averaged 55 grams in weight and were the produce of hens of mixed breeds, the results were:

Yolk	33,3
White	54,2
Shell, etc.	12,5
	100,0

Ratio of yolk to white 1 : 1,62.

It would appear, therefore, that the weight of the white of the egg is from about 1 $^1/_2$ to twice that of the yolk.

The separated yolks were crumbled, dried *in vacuo* over oil of vitriol for some days and the fat extracted in a Soxhlet apparatus by means of light petroleum boiling below 55°. The yolk residue was again placed over sulphuric acid *in vacuo* for some days and again treated with light petroleum, and finally the dry finely powdered residue was macerated with light petroleum until the last traces of fat were removed.

The results expressed in percentages were as follows:

	Horsley eggs.	High Pitfold eggs.
Fat	31,7	30,6
Residue	19,8	17,3
Water (by difference)	48,5	52,1
	100,0	100,0

It would appear therefore from these observations that the percentage amount of fat in the Horsley eggs was 9,4, whilst in the High Pitfold eggs it was 10,2, or in mean 9,8 per cent.

The fats thus obtained were of a light reddish brown colour; they were moderately viscous, and partially solidified on standing.

The fat from the Horsley eggs gave the following values:

Acid value	46,1	
Saponification value	190,8	
Insoluble acids	91,3	per cent.
Soluble acids, (Calculated as butyric acid)	6,25	„
Phosphorus	0,60	„

After separating the insoluble acids from the saponified fat, the whole of the phosphorus was found to have passed into the soluble-acid-liquid, thus accounting for the high percentage of soluble acids.

The presence of so large an amount of phosphorus, equivalent to 15,04 lecithin (Oleo-palmityl-Strecker), and the high acid value, equivalent to 23,2 per cent of free acid (as oleic), made it necessary to attempt the separation of the true neutral fat from the phosphoretted

fat and other admixtures. This was effected by neutralising the free acid with standard *Na OH* solution and extracting with light petroleum from 50 per cent alcoholic solution; the alcohol was then expelled from the neutral solution which on acidification again yielded the free acids.

Four experiments on about 20 grams fat respectively gave the following percentages:

	(1).	(2).	(3).	(4).
Neutral Fat.........	61,3	61,9	61,8	61,1
Free acids	37,5	36,7	37,2	37,9
	98,8	98,6	99,0	99,0

Mean values.	Neutral fat.......	61,5
	Free acids........	37,3
		98,8

The phosphorus was found to be distributed as follows:

Neutral fat, (mean) 0,058 % P	× 0,6152	0,03 %
Free acids, „ 1,38 „	× 0,3728	0,51 %
Acid liquid (from local saponification).....		0,07 %
		0,61 %

As against direct fusion.... 0,60

A neutral fat was thus obtained free from acidity and almost free from phosphorus.

The composition of the original fat is then approximately

Lecithin	15,04 %	38,24
Free acid (as oleic)...........	23,20	
Neutral fat (by difference).....	61,76	
	100,00	

whereas actual experiment gives

Lecithin and free acid.........	37,3 %
Neutral fat	61,5 %
	98,8

That such is the composition of the original fat is confirmed by the values obtained for the saponification value and the total percentage of insoluble acids of the original fat, being made up of the sum of the separate values calculated for its components.

The neutral fat was of a clear orange colour, partially solid at ordinary temperatures, whilst the free acids were dark brown and very viscous.

The neutral fat, which would contain all the glycerides present, gave the following values:

Mean acid value	1,1	
„ saponification value.....	181,5	
„ insoluble acids	93,10 %	
„ soluble „	2,04 %	Butyric or 2,37 caproic.
Phosphorus.................	0,058 %	

Saponification value of insol. acids. 189,6 = Mol. wt. 296.

Distillation of soluble acid liquid showed presence of a difficultly volatile and therefore difficultly soluble acid, most probably of much higher molecular weight than butyric acid. By means of the ether value (181,5—1,1) = 180,4, and the equation

$$C_3 H_5 (OR)_3 + 3\ KOH = C_3 H_8 O_3 + 3\ KOR,$$

the following calculations can be made on the supposition that only triglycerides are present:

Per cent glycerin	9,86
„ total fatty acids..........	95,93
Mean Mol. wt. of fatty acids	296

If monoglycerides only were present we should have:

Per cent glycerin	29,58
Total fatty acids.................	87,79

As seen above, the total fatty acids amount to at least 95,1, calculating the soluble acids as butyric acid, and the mean molecular weight of the insoluble acids was 296.

In order to determine the glycerin, 5 grams fat were saponified, the

glycerin solution made alkaline and distilled under diminished pressure and by superheated steam, and the distillate titrated with standard bichromate solution.

We thus obtained:

(1)	Mean of two distillations of (*a*) glycerin solution	9,7 %
(2)	„ „ „ „ „ (*b*) „ „	9,5 %

From these figures, which agree closely with the value 9,86 calculated as above, there can be no doubt that the true egg-fat is of the same character as other animal fats, i. e., a triglyceride.

The fat from the High Pitfold eggs gave the following figures:

Mean acid value.........	29,2 (= 14,7 % oleic acid)
„ saponification value..	190,2
„ insoluble acids......	90,03 %
„ soluble „	4,97 % calculated as butyric.
Phosphorus.............	0,908 % (= 22,76 % lecithin).

Mean % neutral fat	= 64,62	as against calculated neutral fat..	62,54
and free acids	= 34,62	„ „ lecithin and free acids	37,46
	99,24		100,00

Whilst the phosphorus was distributed as follows:

Neutral fat....... 0,078 % × 0,6462	= 0,05 %
Free acids........ 2,18 % × 0,3462	= 0,75
Leaving in the acid solution.............	0,11
	0,91

The neutral fat gave the following values:

Mean acid value..........	0,5
„ saponification value...	178,9
„ insoluble acids.......	94,64 %
„ soluble „	1,50 % calculated as butyric.
Phosphorus..............	0,078 %

Calculating as before the percentages of glycerin and fatty acids from the ether value 178,4, we get substantially the same figures as in the case of the Horslfy fat from the Horsley eggs.

Estimating glycerin as before by steam distillation and titration by potassium bichromate wo obtained the values 9,65 and 9,53 % respectively, and these, taken together with the total fatty acids 96,1, prove conclusively that as in the former case we have to deal with a triglyceride.

There can be no doubt therefore that the fat of the egg consists wholly of triglycerides.

From the fact that the sum of the percentage amounts of lecithin and free acid is the same in both fats, although the acidities and amounts of phosphorus differ considerably, it seems to follow that the free acids are really derived in each case from the hydrolysis of the lecithins during the process of extracting the fats, or at some stage previously.

Government Laboratory,
London.

LE THÉORÈME DE PUISEUX SUR LE PENDULE SPHÉRIQUE

PAR

J. C. KLUYVER.

Quand un point pesant se meut sur une sphère en exécutant des oscillations périodiques entre deux parallèles, un des points les plus hauts et le point le plus bas, où le mobile arrive après une demi-période, ont une différence d'azimut ψ dépassant $\frac{\pi}{2}$. Tel est le théorème obtenu par PUISEUX [1].

Ensuite il a été établi par HALPHEN [2] que l'angle ψ est toujours inférieur à π et, dans les traités sur les fonctions elliptiques [3] on trouve généralement, démontré que ψ croît ou décroît avec la hauteur minimum, atteinte par le mobile.

Il me semble qu'on peut démontrer ces théorèmes d'une manière plus directe et plus élémentaire qu'on ne le fait ordinairement.

Supposons que l'angle ϑ que le pendule forme avec la verticale tracée vers le bas oscille entre le minimum β et le maximum α. Alors, en introduisant comme de coutume la quantité essentiellement positive

$$k = \frac{1 + \cos\alpha\cos\beta}{\cos\alpha + \cos\beta} > 1,$$

la différence d'azimut ψ est donnée par

---

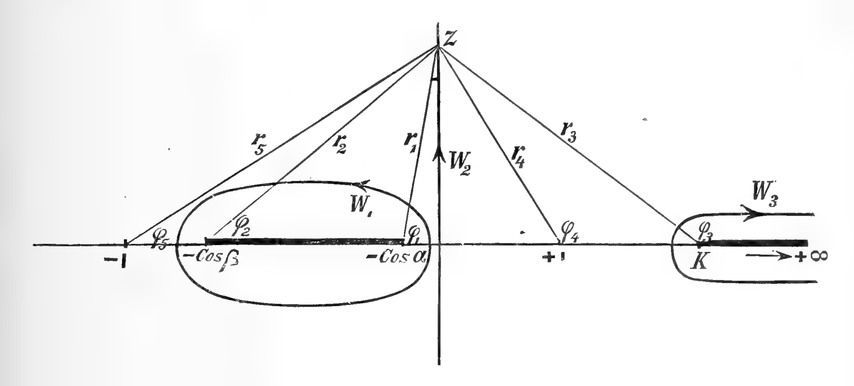
[1]) Journal de Liouville, t. 7, 1842.

[2]) Traité des fonctions elliptiques et de leurs applications, t. 2, p. 129.

[3]) Voir par exemple: DURÈGE, Theorie der elliptischen Functionen, p. 335.

$$\psi = \frac{\sin\alpha \sin\beta}{\sqrt{\cos\alpha + \cos\beta}} \int_\beta^\alpha \frac{d\vartheta}{\sin\vartheta \sqrt{-(\cos\vartheta - \cos\beta)(\cos\vartheta - \cos\alpha)(\cos\vartheta + k)}}.$$

Posons $\cos\vartheta = -z$ et marquons dans le plan de cette nouvelle variable les points ± 1, $-\cos\alpha$, $-\cos\beta$, k, $+\infty$, puis joignons $-\cos\alpha$, $-\cos\beta$ et aussi k, $+\infty$ par des coupures rectilignes.



Dans le plan ainsi découpé la fonction

$$f(z) = \sqrt{(z-k)(z+\cos\alpha)(z+\cos\beta)}$$

n'a qu'une seule détermination, si l'on convient que $f(z)$ sera réel et positif sur le bord supérieur de la coupure k, $+\infty$.

En particulier on aura

$$f(1) = \sqrt{(1-k)(1+\cos\alpha)(1+\cos\beta)} = +i\frac{\sin\alpha\sin\beta}{\sqrt{\cos\alpha+\cos\beta}},$$

$$f(-1) = \sqrt{-(1+k)(\cos\alpha-1)(\cos\beta-1)} = -i\frac{\sin\alpha\sin\beta}{\sqrt{\cos\alpha+\cos\beta}},$$

et l'intégrale que nous avons à étudier peut s'écrire

$$\psi = if(1)\int_{-\cos\alpha}^{-\cos\beta} \frac{dz}{(z^2-1)f(z)} = -if(-1)\int_{-\cos\alpha}^{-\cos\beta} \frac{dz}{(z^2-1)f(z)},$$

où il est entendu qu'on suivra en intégrant le bord supérieur de la coupure $-\cos\alpha$, $-\cos\beta$.

Soit W_1 une courbe fermée quelconque entourant les points $-\cos\alpha$ et $-\cos\beta$; on aura encore

$$\psi = -\tfrac{1}{2}\, i f(-1) \int\limits_{W_1} \frac{dz}{(z^2-1)\, f(z)}$$

si l'intégrale curviligne est prise dans le sens indiqué dans la figure.

Au chemin d'intégration W_1 on peut en substituer d'autres. A droite du contour W_1, quelquepart entre les points 0 et $+1$, nous traçons la droite W_2 parallèle à l'axe des imaginaires, ayant soin qu'elle soit située plus près du point $-\cos\alpha$ que du point k, ce qui est toujours possible. Maintenant, en élargissant la courbe W_1 par une déformation continue, on peut la transformer dans le chemin W_2. Toutefois, comme en se déformant le chemin W_1 traverse le pôle $z = -1$, il viendra

$$\psi = +\tfrac{1}{2}\, i f(-1) \times 2\pi i \mathop{Lim}_{z=-1} \frac{z+1}{(z^2-1)\, f(z)} - \tfrac{1}{2}\, i f(-1) \int\limits_{W_2} \frac{dz}{(z^2-1)\, f(z)}$$

ou bien

$$\psi = \frac{\pi}{2} - \frac{\sin\alpha \sin\beta}{2\sqrt{\cos\alpha + \cos\beta}} \int\limits_{W_2} \frac{dz}{(z^2-1)\, f(z)}.$$

Pendant l'intégration le long de W_2, z prend la forme $a + iy$ $(o < a < 1)$. Considérons les deux valeurs conjuguées $z = a + iy$, $z_0 = a - iy$. Evidemment on aura

$$\begin{aligned} |(z^2-1)\, f(z)| &= |(z_0{}^2-1)\, f(z_0)|, \\ arg.\,(z^2-1) &= -\, arg.\,(z_0{}^2-1), \\ arg.\, f(z) + \pi &= -\, arg.\, f(z_0), \end{aligned}$$

donc en posant

$$\frac{1}{(z^2-1) f(z)} = P + iQ$$

on a également

$$\frac{1}{(z_0{}^2-1) f(z_0)} = -P + iQ$$

et par suite

$$\psi = \frac{\pi}{2} + \frac{\sin\alpha \sin\beta}{\sqrt{\cos\alpha + \cos\beta}} \int_0^\infty Q\,dy.$$

Or il est aisé de voir que la fonction réelle Q reste constamment positive. Soient

$$z + \cos\alpha = r_1 e^{i\Phi_1}, \qquad z + \cos\beta = r_2 e^{i\Phi_2}, \qquad z - k = r_3 e^{i\Phi_3},$$
$$z - 1 = r_4 e^{i\Phi_4}, \qquad z + 1 = r_5 e^{i\Phi_5},$$

d'où

$$Q = -\frac{1}{r_4 r_5 \sqrt{r_1 r_2 r_3}} \sin\left(\Phi_4 + \Phi_5 + \frac{\Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3}{2}\right).$$

Maintenant comme le chemin rectiligne W_2 se trouve plus près de $+1$ que de -1, plus près de $-\cos\alpha$ que de k, on a nécessairement les inégalités suivantes

$$\frac{\pi}{2} < \Phi_4 + \Phi_5 \leqq \pi,$$
$$\pi \leqq \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 \leqq 2\pi,$$

d'où l'on tire

$$\pi < \Phi_4 + \Phi_5 + \frac{\Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3}{2} \leqq 2\pi,$$

c'est à dire

$$Q > 0.$$

Il en résulte

$$\psi > \frac{\pi}{2}.$$

et le théorème de PUISEUX est démontré.

Pour avoir le théorème complémentaire obtenu par HALPHEN il suffit de déformer encore le chemin d'intégration W_2. En traversant le point $+1$ le chemin W_2 se change en W_3, une courbe fermée entourant les points $k, +\infty$.

Ainsi on a

$$\psi = \frac{\pi}{2} - \tfrac{1}{2} i f(-1) \int_{W_2} \frac{dz}{(z^2-1) f(z)} = \frac{\pi}{2} + \tfrac{1}{2} i f(1) \int_{W_2} \frac{dz}{(z^2-1) f(z)} =$$
$$= \frac{\pi}{2} - \tfrac{1}{2} i f(1) \times 2\pi i \lim_{z=1} \frac{z-1}{(z^2-1) f(z)} + \tfrac{1}{2} i f(1) \int_{W_3} \frac{dz}{(z^2-1) f(z)},$$

ou

$$\psi = \pi + \tfrac{1}{2} i f(1) \int\limits_{W_3} \frac{dz}{(z^2-1)f(z)}.$$

Mais l'intégrale le long de W_3 peut être remplacé par le double de l'intégrale rectiligne de k à $+\infty$, le long du bord supérieur de la coupure, et on trouve

$$\psi = \pi - \frac{\sin\alpha \sin\beta}{\sqrt{\cos\alpha+\cos\beta}} \int\limits_k^\infty \frac{dz}{(x^2-1)\sqrt{(x-k)(x+\cos\alpha)(x+\cos\beta)}}.$$

La valeur de l'intégrale étant évidemment positive, la proposition d'Halphen, $\psi < \pi$, est donc établie.

Remarquons que l'expression obtenue pour ψ permet d'assigner deux valeurs limites, qui sont en général assez rapprochées. En effet on aura

$$\frac{\sin\alpha \sin\beta}{\sqrt{\cos\alpha+\cos\beta}} \int\limits_k^\infty \frac{dx}{(x^2-1)(x+\cos\alpha)\sqrt{x-k}} > \pi - \psi >$$

$$\frac{\sin\alpha \sin\beta}{\sqrt{\cos\alpha+\cos\beta}} \int\limits_k^\infty \frac{dx}{(x^2-1)(x+\cos\beta)\sqrt{x-k}},$$

d'où il résulte

$$\pi\left(\frac{\sin\frac{1}{2}(\alpha+\beta)}{\sin\alpha} - \frac{\sin\beta}{\sin\alpha\sqrt{1+2\cos\alpha\cos\beta+\cos^2\alpha}}\right) > \pi - \psi >$$

$$\pi\left(\frac{\sin\frac{1}{2}(\alpha+\beta)}{\sin\beta} - \frac{\sin\alpha}{\sin\beta\sqrt{1+2\cos\alpha\cos\beta+\cos^2\beta}}\right).$$

Examinons maintenant la variation de la différence d'azimut ψ quand on fait varier l'amplitude maximum du pendule, c'est à dire l'angle α.

En prenant ψ sous la forme

$$\psi = \tfrac{1}{2} i f(1) \int\limits_{W_1} \frac{dz}{(z^2-1)f(z)}$$

le chemin d'intégration ne dépend pas de α et la différentiation par rapport à ce paramètre peut se faire directement.

Ainsi on a

$$\frac{\partial \psi}{\partial \alpha} = \tfrac{1}{2} i f(1) \int_{W_1} \frac{dz}{f(z)} \times \frac{1}{z^2-1} \cdot \frac{\partial}{\partial \alpha} \log \frac{f(1)}{f(z)}.$$

Or la fonction rationnelle de z

$$\frac{1}{z^2-1} \cdot \frac{\partial}{\partial \alpha} \log \frac{f(1)}{f(z)}$$

pour laquelle le résidu relatif à $z = \infty$ est évidemment nul, et qui s'annule pour $z = \infty$, reste finie pour $z = \pm 1$, puisque pour ces valeurs de z le quotient $f(1):f(z)$ se réduit à ± 1 indépendamment de α. On doit donc avoir

$$\frac{1}{z^2-1} \cdot \frac{\partial}{\partial \alpha} \log \frac{f(1)}{f(z)} = \frac{1}{z^2-1} \cdot \frac{\partial}{\partial \alpha} \log f(1) + \frac{\sin \alpha}{2(z^2-1)(z+\cos \alpha)}$$

$$+ \frac{\frac{\partial k}{\partial \alpha}}{2(z^2-1)(z-k)} = A\left(\frac{1}{z+\cos \alpha} - \frac{1}{z-k}\right)$$

et de la dernière égalité on déduit aisément

$$A = -\frac{\sin \alpha}{2 \sin^2 \alpha} = -\frac{1}{2 \sin \alpha},$$

de sorte qu'on trouve

$$\frac{\partial \psi}{\partial \alpha} = -\frac{i f(1)}{4 \sin \alpha} \int_{W_1} \frac{dz}{f(z)} \left(\frac{1}{z+\cos \alpha} - \frac{1}{z-k}\right).$$

On peut transformer ce résultat de la manière suivante.

D'abord il est facile de voir qu'on a

$$0 = -\frac{i f(1)}{4 \sin \alpha} \int_{W_1} \frac{2\, d f(z)}{f(z)^2} =$$

$$-\frac{i f(1)}{4 \sin \alpha} \int_{W_1} \frac{dz}{f(z)} \left(\frac{1}{z+\cos \alpha} + \frac{1}{z+\cos \beta} + \frac{1}{z-k}\right)$$

et, en additionnant les deux équations, il vient

$$\frac{\partial\psi}{\partial\alpha} = -\frac{if(1)}{4\sin\alpha}\int\limits_{W_1}\frac{dz}{f(z)}\left(\frac{2}{z+\cos\alpha}+\frac{1}{z+\cos\beta}\right).$$

Puis on peut remarquer que rien n'empêche de substituer au chemin W_1 le chemin W_3 ou bien, en doublant l'intégrale, le chemin rectiligne allant de k à $+\infty$ le long du bord supérieur de la coupure.

De cette façon on obtient

$$\frac{\partial\psi}{\partial\alpha} = \frac{\sin\beta}{2\sqrt{\cos\alpha+\cos\beta}}\int\limits_k^\infty\frac{dx}{\sqrt{(x-k)(x+\cos\alpha)(x+\cos\beta)}}\times$$
$$\times\left(\frac{2}{x+\cos\alpha}+\frac{1}{x+\cos\beta}\right)$$

et comme l'intégrale est clairement positive. on conclut que la différence d'azimut ψ croît avec la hauteur maximum du mobile sur la sphère.

On trouverait également

$$\frac{\partial\psi}{\partial\beta} = \frac{\sin\alpha}{2\sqrt{\cos\alpha+\cos\beta}}\int\limits_k^\infty\frac{dx}{\sqrt{(x-k)(x+\cos\alpha)(x+\cos\beta)}}\times$$
$$\times\left(\frac{1}{x+\cos\alpha}+\frac{2}{x+\cos\beta}\right),$$

donc aussi les angles ψ et β croissent ou décroissent simultanément.

En retranchant on trouve

$$\frac{\partial\psi}{\partial\beta}-\frac{\partial\psi}{\partial\alpha} = \frac{(\sin\alpha-\sin\beta)}{2\sqrt{\cos\alpha+\cos\beta}}\int\limits_k^\infty\frac{dx}{(x+\cos\alpha)(x+\cos\beta)\sqrt{(x-k)(x+\cos\alpha)(x+\cos\beta)}}\times$$
$$\times\left[3x+\frac{\{1+\cos(\alpha-\beta)\}\{1+2\cos(\alpha+\beta)\}}{\cos\alpha+\cos\beta}\right]$$

où le dernier facteur est supérieur à

$$3k-\frac{1+\cos(\alpha-\beta)}{\cos\alpha+\cos\beta} = k+\frac{1+\cos(\alpha+\beta)}{\cos\alpha+\cos\beta}$$

et par suite toujours positif.

Il en résulte

$$\frac{\partial\psi}{\partial\beta} - \frac{\partial\psi}{\partial\alpha} > 0$$

et on peut énoncer que la différence d'azimut augmente, quand on fait croître l'amplitude minimum β et décroître l'amplitude maximum α du pendule de quantités égales.

Leyde, 31 août 1901.

DIE FALTENPUNKTSKURVEN IN TERNäREN SYSTEMEN

VON

F. A. H. SCHREINEMAKERS.

Betrachten wir den Flüssigkeitsmantel der ζ-Fläche bei konstantem Druck und nehmen wir an, dass in diesem Mantel eine Falte ist, sodass Trennung in zwei flüssige Schichten stattfinden kann. Auf dem Flüssigkeitsmantel liegt also eine Spinodalkurve, welcher Projection durch die Gleichung $rt - s^2 = 0$ angegeben wird. Im folgenden werde ich immer zur Abkürzung $rt - s^2 = f$ setzen. In vorigen Abhandlungen [1]) habe ich immer die Dampfphase durch Buchstaben *ohne* Index angegeben; jetzt ist es jedoch einfacher die Flüssigkeiten anzugeben durch Buchstaben *ohne* Index und den Index 1 zu fügen bei denjenigen, welche bei dem Dampf gehören.

Die Lage der Spinodalkurve ist also gegeben durch $f = 0$; ausserhalb der Spinodalkurve ist $f > 0$ und innerhalb dieser wird $f < 0$ sein.

Betrachten wir einen Punkt S welcher bei der Temperature T auf der Spinodalkurve liegt; bei einer Temperaturänderung wird die Spinodalkurve ihre Lage ebenfalls ändern, sodass der Punkt S im allgemeinen nicht mehr auf der Spinodalkurve liegen wird. Man hat nl: wenn wir den Wert, welchen f bei der Temperatur $T + \Delta T$ erhält, durch $f_{T + \Delta T}$ angeben:

$$f_{T+\Delta T} = f + \frac{\partial f}{\partial T} \Delta T + \tfrac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \Delta T^2 + \ldots . \qquad (1)$$

in welcher jedoch, da S bei der Temperatur T auf der Spinodalkurve

---

[1]) Zeitschrift für Phys. Chemie. 36. 257. 413, 710 (1901). 37. 129. (1901). 38. 227. (1901).

liegt, $f=0$ zu setzen ist. Ist nun $\frac{\partial f}{\partial T}$ positiv, so wird für positive Werte von ΔT auch $f_{T+\Delta T}$ positiv sein; ist $\frac{\partial f}{\partial T}$ jedoch negativ so ist dieses auch der Fall mit $f_{T+\Delta T}$. Wir schliessen also: „wenn ein Punkt auf „der Spinodalkurve liegt so wird er bei Temperaturerhöhung ausserhalb „der Falte kommen, wenn $\frac{\partial f}{\partial T}$ positiv ist; ist $\frac{\partial f}{\partial T}$ jedoch negativ, so „kommt er bei Temperaturerhöhung innerhalb der Falte."

Denken wir uns den Fall, dass bei bestimmter T und P auf der Spinodal — und also auch auf der Binodalkurve zwei Faltenpunkte auftreten. Einer Faltenpunkt giebt eine kritische Lösung an, da in diesem Punkt zwei flüssige Schichten indentisch werden. Eine solche Flüssigkeit nenne ich im Folgende eine kritische Flüssigkeit *erster* Ordnung.

Denken wir uns weiter, dass bei einer Aenderung des Druckes oder der Temperatur die Binodalkurve kleiner wird, sodass die beiden Faltenpunkte einander näher rücken, also die beiden kritischen Lösungen erster Ordnung mehr um mehr dieselbe Zusammensetzung erhalten. Wenn diese beiden Faltenpunkte zusammenfallen erhält man einen „Doppelfaltenpunkt" durch KORTEWEG ein homogener Doppelfaltenpunkt genannt. Eine mit diesem Punkt übereinstimmende Flüssigkeit werde ich eine kritische Flüssigkeit *zweiter* Ordnung nennen, da in diesem Punkt zwei kritische Flüssigkeiten *erster* Ordnung identisch werden.

Es kann jedoch eine kritische Flüssigkeit zweiter Ordnung noch auf einer ganz anderen Weise entstehen. Denken wir uns nl. den Fall, welche ich früher auch schon experimentel gefunden habe, dass zwei Binodalkurven auftreten. Nehmen wir auf jeder dieser Kurven einen Faltenpunkt und ändern wir Druck und Temperatur in solcher Richtung, dass beide Faltenpunkten einander nähern und endlich zusammenfallen. Man hat dann wieder eine kritische Flüssigkeit zweiter Ordnung. Es giebt jedoch jetzt ein grosser Unterschied mit der in vorigen Fall. Im vorigen Fall ist nl. für allen Punkte in der Nähe dieser kritischen Lösung zweiter Ordnung f positiv, im zweiten Fall ist f jedoch für einige Punkte positiv, für andere jedoch negativ.

Betrachten wir einen Punkt S mit den Koördinate $x\,y$ und bei der Temperatur T. Nehmen wir in der Nähe dieses Punktes einen anderen S' mit den Koördinaten $x+\Delta x$, $y+\Delta y$ und bei der Temperatur $T+\Delta T$. Man hat dann:

$$f(x + \Delta x, y + \Delta y, T + \Delta T) = f(x.y.T) + \frac{\partial f}{\partial x}\Delta x + \\ + \frac{\partial f}{\partial y}\Delta y + \frac{\partial f}{\partial T}\Delta T + R'' \quad (2)$$

worin R'' Glieder zweiter und höherer Ordnung enthält.

Sei nun S eine kritische Flüssigkeit zweiter Ordnung und betrachten wir den Fall, dass zwei kritische Flüssigkeiten erster Ordnung einer selben Binodalkurve identisch werden. Der Punkt S muss dann, wenn wir die Temperatur dieselbe halten wie für S, auf dem nach unten convex-convexen Teil des Flüssigkeitsmantels liegen, sodass $f(x + \Delta x, y + \Delta y, T)$ positiv sein muss. Setzen wir also in (2) $\Delta T = 0$, so sieht man leicht da $f(x.y.T) = 0$ dass hieran nur dann genügt werden kann, wenn man hat:

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 0 \qquad \frac{\partial f}{\partial y} = 0 \quad (3)$$

Wenn S jedoch eine kritische Flüssigkeit zweiter Ordnung ist, entstanden durch das identisch werden zweier kritischen Flüssigkeiten erster Ordnung zweier verschiedenen Binodalkurven, so kann S' sowohl auf dem nach unten convex-convexen wie auf den nach unten convex-concaven Teil des Flüssigkeitsmantels liegen. Es muss also $f(x + \Delta x, y + \Delta y, T)$ je nach der Lage von S', positiv und negativ sein können. Der Punkt S ist jetzt als ein Doppelpunkt der Binodalkurve zu betrachten, da in diesem Punkt zwei Zweigen der Binodalkurve einander durchschneiden und es sind in diesem Punkt auch zwei Tangente möglich. Bringt man durch S eine Gerade so liegt diese ganz (natürlich mit Ausnahme des Punktes S) entweder im Teil wo $f(x + \Delta x, y + \Delta y, T)$ positiv ist, oder im Teil wo diese Function negativ ist. Setzt man in (2) $\Delta T = 0$ so muss, wenn man die Zeichen von Δx und Δy wechselt, das Zeichen des ganzen Gliedes jedoch dasselbe bleiben und da $f(x.y.T) = 0$ kann dies nur, wenn man wieder

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 0 \text{ und } \frac{\partial f}{\partial y} = 0 \quad (4)$$

hat. Wir finden also dass im allgemeinen eine kritische Flüssigkeit zweiter Ordnung bestimmt wird durch die drei Gleichungen:

$$f = 0 \qquad \frac{\partial f}{\partial x} = 0 \qquad \frac{\partial f}{\partial y} = 0 \tag{5}$$

Betrachten wir noch einmal eine kritische Flüssigkeit zweiter Ordnung und nehmen wir den Fall, dass diese durch das zusammenfallen zweier Faltenpunkte einer Binodalkurve entstanden ist. Erhöhen wir jetzt die Temperatur ein wenig, sodass ΔT positiv ist. Aus (2) folgt jetzt dass das Zeichen von $\frac{\partial f}{\partial T}$ das ganze zeichen des zweiten Gliedes bestimmt, sodass, wenn diese Grösse positiv oder negativ ist, dies auch mit $f(x + \Delta x, y + \Delta y, T + \Delta T)$ der Fall sein wird. Dieses bedeutet:

„Wenn $\frac{\partial f}{\partial T}$ positiv ist, so verschwindet das heterogene Feld bei Tem-
„peraturerhöhung; ist $\frac{\partial f}{\partial T}$ negativ, so tritt es bei Temperaturerhöhung
„auf." Aehnliche Betrachtungen gelten auch wenn man den Druck ändert und man findet:

„Wenn $\frac{\partial f}{\partial P}$ positiv ist, so verschwindet das heterogene Feld bei
„Druckerhöhung; ist $\frac{\partial f}{\partial P}$ negativ, so tritt es bei Druckerhöhung auf."

In (5) haben wir die drei Gleichungen, welchen eine kritische Flüssigkeit zweiter Ordnung genügen muss. Wir werden jetzt die Bedingungen für eine kritische Flüssigkeit erster Ordnung ableiten.

Der Faltenpunkt ist einer Punkt der Spinodalkurve, woraus also erfolgt: $f = 0$. Die Gleichung einer Tangente der Spinodalkurve ist:

$$\frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy = 0$$

woraus für die Lage der Tangente im Faltenpunkt erfolgt:

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{\frac{\partial f}{\partial x}}{\frac{\partial f}{\partial y}} \tag{6}$$

Die Gleichung einer Tangente der Binodalkurve ist:

$$[r(x - x_1) + s(y - y_1)]\, dx + [s(x - x_1) + t(y - y_1)]\, dy = 0$$

woraus folgt:

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{r(x-x_1) + s(y-y_1)}{s(x-x_1) + t(y-y_1)} \tag{7}$$

Im Faltenpunkt nähert sich x_1 zu x y_1 zu y und $rt - s^2$ dem Null Hieraus kann man erhalten:

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{r}{s} \text{ oder } -\frac{s}{t} \tag{8}$$

Setzen wir also die Werte von $\frac{dy}{dx}$ aus (6) und (8) an einander gleich, so erhalten wir:

$$s\frac{\partial f}{\partial x} - r\frac{\partial f}{\partial y} = 0$$

Diese Function werden wir im Folgenden immer F nennen, sodass wir setzen: $F = s\frac{\partial f}{\partial x} - r\frac{\partial f}{\partial y}$. Wir finden also dass im Allgemeinen eine kritische Flüssigkeit erster Ordnung bestimmt wird durch zwei Gleichungen, nl:

$$f = 0 \text{ und } F = 0 \tag{9}$$

Denken wir uns eine Binodalkurve mit einem oder zwei Faltenpunkte. Mann kann die Temperatur ändern, während der Druck konstant gehalten wird; jeder Faltenpunkt erzeugt also eine Kurve, welche wir „Faltenpunktskurve'' nennen werden und da der Druck konstant gehalten wird nenne ich sie „Faltenpunktskurve bei konstantem Druck''. Da einer Faltenpunkt jedoch eine kritische Lösung erster Ordnung angiebt, so kann man diese Kurve auch „die Kurve der kritischen Flüssigkeiten erster Ordnung bei konstantem Druck'' nennen.

Um die Differentialgleichung dieser Kurve zu finden nehmen wir die beiden Gleichungen (9), welche eine kritische Lösung erster Ordnung bestimmen. Man hat nl., wenn man den Druck konstant hält, die Variabelen xy und T. Man findet aus (9)

$$\frac{\partial f}{\partial x}dx + \frac{\partial f}{\partial y}dy + \frac{\partial f}{\partial T}dT = 0 \tag{10}$$

$$\frac{\partial F}{\partial x}dx + \frac{\partial F}{\partial y}dy + \frac{\partial F}{\partial T}dT = 0 \tag{11}$$

woraus also die Aenderung der Zusammensetzung (dx und dy) bei einer Temperaturänderung (dT) bestimmt sind.

Denken wir uns den Fall, dass auf dieser Kurve der kritischen Flüssigkeiten erster Ordnung eine kritische Flüssigkeit zweiter Ordnung auftritt. Aus den Bedingungen (5) folgt, dass (10) in diesem Fall übergeht in:

$$\frac{\partial f}{\partial T} dT = 0$$

und da, wie wir früher fanden, der Koëfficient von dT nicht Null ist, so erfolgt

$$dT = 0 \tag{12}$$

Wir erhalten also:

„wenn auf einer Kurve der kritischen Flüssigkeiten erster Ordnung „bei konstantem Druck eine kritische Flüssigkeit zweiter Ordnung liegt, „so ist in diesem Punkt die Temperatur ein Maximum oder Minimum."

Ein Beispiel dieser Art fand ich in dem früher schon mitgeteilten System: Wasser-Phenol-Aceton. Auf der Kurve der kritischen Flüssigkeiten tritt nl. ein Temperaturmaximum bei $\pm$ 92^0 ein; die bei dieser Temperatur auftretende kritische Lösung zweiter Ordnung entsteht, durchdass eine Falte verschwindet, sodass zwei Faltenpunkte einer Binodalkurve zusammenfallen.

Ein Beispiel mit ein Minimumtemperatur habe ich, wie früher auch schon mitgeteilt, gefunden im System: Wasser-Bernsteinsäurenitril-Alkohol. Die Minimumtemperatur ist $\pm$ 4°; die zu dieser Temperatur gehörende Flüssigkeit ist jedoch durch das auftreten fester Phasen nur weniger stabil und sie entsteht, durchdass zwei Falten zu einer zerschmelzen, sodass zwei Faltenpunkt zweier bei höheren Temperaturen verschiedenen Binodalkurven zusammenfallen.

Aus (11) folgt, wenn wir darin $dT = 0$ setzen:

$$\frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy = 0 \tag{13}$$

welche Gleichung die Richtung der Tangente an der Kurve der kritischen Flüssigkeiten erster Ordnung angiebt in einem Punkt, welcher einer kritischen Flüssigkeit zweiter Ordnung entspricht.

Betrachten wir jetzt die Faltenpunktskurve in einem Punkt, wo eine der drei Komponenten nur in sehr kleiner Menge auftritt. Man denke sich z. B. den folgenden Fall. Nehmen wir das binäre, aus zwei Schichten bestehenden System von Wasser und Phenol; die Temperatur, wobei die zwei Phasen identisch werden liegt bei $\pm$ 68°. Nehmen wir jetzt statt Wasser ein Wasser-Acetongemenge, das nur noch sehr wenig Aeton enthält und fügen Phenol hinzu. Wird die Temperatur, wobei die zwei Phasen indentisch werden, jetzt höher oder niedriger sein?

Im allgemeinen kann man sich fragen; wird bei Zusatz einer dritten Komponent die Temperatur, wobei die zwei flüssigen Schlichten identisch werden, erhöht oder erniedrigt?

Um diese Frage zu lösen nehmen wir die Differentialgleichung der Faltenpunktskurve nl:

$$\frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial T} dT = 0 \qquad (14)$$

$$\frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy + \frac{\partial F}{\partial T} dT = 0 \qquad (15)$$

Wir nehmen an, dass die Menge der Komponent, welche durch x angegeben ist, sich dem Null nähert. Es werden denn alle Koëfficienten von dx, dy und dT in den Gleichungen (14) und (15) unendlich gross. Wir müssen jetzt aus den beiden Gleichungen $\frac{dT}{dx}$ lösen.

Ich werde jedoch erst zeigen dass $\frac{dF}{dx}$, $\frac{\partial F}{\partial y}$ und $\frac{\partial F}{\partial T}$ Grössen derselben Ordnung nl. der Ordnung $\frac{1}{x^2}$ sein.

Setzen wir

$$\zeta = \zeta_0 + RTx \log x \qquad (16)$$

Nennen wir weiter die Werte, welche r, s und t erhalten wenn wir aus ζ das Glied $RTx \log x$ weglassen r_0 s_0 und t_0. Wir haben dann:

$$r = r_0 + \frac{RT}{x} \qquad s = s_0 \quad \text{und} \quad t = t_0 \qquad (17)$$

Setzen wir weiter: $f_0 = r_0 t_0 - s_0^2$ so hat man:

$$f = r_0 t_0 - s_0^2 + t_0 \frac{RT}{x} = f_0 + t_0 \frac{RT}{x} \qquad (18)$$

Da in einem Faltenpunkt $f=0$ ist, so sieht man dass Gleichung (18) genügt wird, wenn:

$$Lim\, t_0 = \frac{x\, s_0^2}{RT} \tag{19}$$

Da $f_0 = r_0 t_0 - s_0^2$ so sieht man dass f_0 endliche Differentialquotienten hat. Aus (18) folgt:

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f_0}{\partial x} + \frac{RT}{x} \cdot \frac{\partial t_0}{\partial x} - t_0 \frac{RT}{x^2} \tag{20}$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial f_0}{\partial y} + \frac{RT}{x} \cdot \frac{\partial t_0}{\partial y} \tag{21}$$

Nun hat man in einem Faltenpunkt:

$$F = s\frac{\partial f}{\partial x} - r\frac{\partial f}{\partial y} = 0$$

oder wenn man hierin die Werte von r, s, $\frac{\partial f}{\partial y}$ und $\frac{\partial f}{\partial x}$ aus (17) (20) und (21) substituiert:

$$F = s_0 \frac{\partial f_0}{\partial x} - r_0 \frac{\partial f_0}{\partial y} + \frac{RT}{x}\left[s_0 \frac{\partial t_0}{\partial x} - \frac{\partial f_0}{\partial y} - r_0 \frac{\partial t_0}{\partial y}\right] - \\ - \frac{RT}{x^2}\left[s_0\, t_0 + RT\frac{\partial t_0}{\partial y}\right] \tag{22}$$

Es mus jetzt F verschwinden und man sieht dass dieses der Fall sein wird, wenn $\frac{\partial t_0}{\partial y}$ der Ordnung x ist. Es ist denn nl.

$$\frac{RT}{x^2}\left[s_0\, t_0 + RT\frac{\partial t_0}{\partial y}\right]$$

der Ordnung $\frac{1}{x}$, da, wie hiervor abgeleitet, t_0 der Ordnung x ist.

Wir haben also gefunden; t_0 und $\frac{\partial t_0}{\partial y}$ oder auch t und $\frac{\partial t}{\partial y}$ der Ordnung x, sodass sich diese für unendlich kleine Werte von x dem Null näheren. Dass dieses auch der Fall sein muss sieht man leicht auf fol-

gende Weise. Der Flüssigkeitsmantel der ζ-Fläche berührt die Grensebene $x=0$ nach einer Kurve nl die ζ-Kurve. Der Faltenpunkt der ζ-Fläche, ist, wenn er auf der Grensebenen liegt, ein Doppelwendepunkt der ζ-Kurve und es erfolgt also $t=0$ und $\frac{\partial t}{\partial y}=0$.

Betrachten wir jetzt die Werte $\frac{\partial F}{\partial x}$, $\frac{\partial F}{\partial y}$ und $\frac{\partial F}{\partial T}$, welche man aus (22) ableiten kann. Man sieht, dass diese der Ordnung $\frac{1}{x}$ sind; zwar tritt in $\frac{\partial F}{\partial x}$ das Glied

$$\frac{2RT}{x^3}\left(s_0\ t_0+RT\frac{\partial t_0}{\partial y}\right)$$

auf; dieses ist jedoch der Ordnung $\frac{1}{x^2}$ da $s_0\ t_0+RT\frac{\partial t_0}{\partial y}$ der Ordnung x ist.

Es sind also die Koëfficienten $\frac{\partial F}{\partial x}$, $\frac{\partial F}{\partial y}$ und $\frac{\partial F}{\partial T}$ in (15) der selben Ordnung, Aus (14) und (15) erhalten wir:

$$\left[\frac{\partial f}{\partial x}\cdot\frac{\partial F}{\partial y}-\frac{\partial f}{\partial y}\cdot\frac{\partial F}{\partial x}\right]dx+\left[\frac{\partial f}{\partial T}\cdot\frac{\partial F}{\partial y}-\frac{\partial f}{\partial y}\cdot\frac{\partial F}{\partial T}\right]dT=0 \qquad (23)$$

Hierin ist:

$$\frac{\partial f}{\partial x}=\frac{\partial f_0}{\partial x}+\frac{RT}{x}\cdot\frac{\partial t_0}{\partial x}-t_0\frac{RT}{x^2} \quad \text{also: der Ordnung } \frac{1}{x}$$

$$\frac{\partial f}{\partial y}=\frac{\partial f_0}{\partial y}+\frac{RT}{x}\cdot\frac{\partial t_0}{\partial y} \quad \text{also: endlich}$$

$$\frac{\partial f}{\partial T}=\frac{\partial f_0}{\partial T}+t_0\frac{R}{x}+\frac{RT}{x}\frac{\partial t_0}{\partial T} \quad \text{also: der Ordnung } \frac{1}{x}$$

sodass $\frac{\partial f}{\partial y}$ unendlich klein ist in Hinsicht auf $\frac{\partial f}{\partial x}$ und $\frac{\partial f}{\partial T}$.

Statt (23) können wir also schreiben:

$$\frac{\partial f}{\partial x}\cdot\frac{\partial F}{\partial y}dx+\frac{\partial f}{\partial T}\cdot\frac{\partial F}{\partial y}dT=0$$

oder:

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{\frac{\partial f}{\partial x}}{\frac{\partial f}{\partial T}} \tag{24}$$

Setzen wir hierin die vorigen Werte von $\frac{\partial f}{\partial x}$ und $\frac{\partial f}{\partial T}$ und bedenken wir, dass $Lim\ t_0 = \frac{x s_0{}^2}{RT}$ und $\frac{\partial t_0}{\partial T} = -\frac{\partial^2 \eta}{\partial y^2}$ so erhalten wir:

$$\frac{dT}{dx} = \frac{\frac{\partial t}{\partial x} - \frac{s^2}{RT}}{\frac{\partial^2 \eta}{\partial y^2}} \tag{25}$$

Diese Gleichung bestimmt also ob die Temperatur, wobei zwei flüssige Schichten identisch werden, durch Zusatz einer dritten Komponent erhöht oder erniedrigt wird.

Man kann die Gleichung (25) auch noch anders betrachten, Denken wir uns nl. den Fall, dass eine Kurve der kritischen Flüssigkeiten erster Ordnung auf einer der Seiten des Dreiecks endet, dass die Menge einer der Komponenten sich also dem Null nähert. Gleichung (25) bestimmt dann ob die Kurve von diesem Punkt aus nach höhere oder niedrigere Temperaturen geht.

Der Nenner von (25) ist nur allein abhängig von dem binären System, welchem man die dritte Komponent hinzufügt. Wenn die kritische Temperatur in diesem System ein Maximum ist, wenn also oberhalb dieser zwei flüssige Schlichten nicht mehr möglich sind, so ist der Nenner negativ; ist die kritische Temperatur jedoch ein Minimum, so ist der Nenner positiv.

Es wird also z.B. im System Wasser-Phenol der Nenner negativ sein, im System Wasser-Triaethylamin jedoch positiv.

Der Zähler von (25) hängt jedoch auch von der neuen Komponent ab. Es ist nl.

$$\frac{\partial t}{\partial x} = \frac{\partial^3 \zeta}{\partial x \partial y^2} \text{ und } s = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y}$$

Wenn nun $\frac{\partial t}{\partial x}$ negativ ist so ist der Zähler sicher negativ; ist diese

Grösse jedoch positiv so kann der Zähler sowohl positiv wie negativ sein. Setzt man einem bestimmten binären System also eine dritte Komponent hinzu, so kann die Temperatur wobei zwei flüssige Schichten identisch werden, so wohl erhöht wie erniedrigt werden.

Nehmen wir das binäre System: Wasser-Phenol, wobei die kritische Temperatur ± 68°. Setzt man diesem System: *Na Cl*, Aeeton, Weinsäure, Traubenzaure oder Anilin hinzu, so wird die Temperatur, wie ich es früher schon mitgeteilt habe, erhöht. Setzt man jedoch Alcohol hinzu, so wird die Temperatur erniedrigt.

Nimmt man das binäre System: Wasser-Bernsteinsäurenitril so wird die Temperatur bei Zusatz von *Na Cl* und Aceton erhöht, bei Zusatz von Alkohol oder Aether jedoch erniedrigt. Andere Beispiele habe ich früher auch schon mitgeteilt.

Im vorigen haben wir die Kurve der kritischen Flüssigkeiten erster Ordnung bei konstantem Druck betrachtet; wir können sie jedoch auch bei konstanter Temperatur betrachten, wobei wir naturlich dann den Druck ändern müssen. Die Ableitungen und Resultate sind den vorigen ganz ähnlich und ich werde sie also dem Leser überlassen, um so mehr da experimentelle Untersuchungen daüber noch nicht bekannt sind.

Denken wir uns bei einer bestimmten Temperatur und bestimmten Druck in dem Flüssigkeitsmantel der ζ-Fläche einen Doppelfaltenpunkt. Wenn wir die Temperatur ein wenig ändern so wird dieser verschwinden und wir müssen, um wieder den Doppelfaltenpunkt zurück zu erhalten, den Druck ein wenig ändern. Der dieser neuen Temperatur und Druck angehörende Doppelfaltenpunkt wird jedoch auch eine andere Lage haben, sodass wir die Zusammensetzung und den Druck einer kritischen Flüssigkeit zweiter Ordnung als Functionen der Temperatur betrachten können. Man kann also auch eine „Doppelfaltenpunktskurve" erhalten oder eine „Kurve der kritische Flüssigkeiten zweiter Ordnung.

Wir können die Differentialgleichung dieser Kurve ableiten. Wir fanden nl. in (5) für die Bedingungen einer kritischen Flüssigkeit zweiter Ordung:

$$f = 0 \qquad \frac{\partial f}{\partial x} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial f}{\partial y} = 0 \tag{26}$$

also drei Gleichungen zwischen $x\ y\ P$ und T sodass drei dieser als Functionen der vierten betracht werden können. Man kann also $\frac{dx}{dT}$, $\frac{dy}{dT}$ und $\frac{dP}{dT}$ finden, Aus $f = 0$ folgt mit Hilfe der Bedingungen (26):

$$\frac{\partial f}{\partial p}\,dp + \frac{\partial f}{\partial T}\,dT = 0$$

oder:

$$\frac{dP}{dT} = -\frac{\frac{\partial f}{\partial T}}{\frac{\partial f}{\partial p}} = \frac{r\frac{\partial^2 \eta}{\partial y^2} + t\frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} - 2s\frac{\partial^2 \eta}{\partial x\,\partial y}}{r\frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + t\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} - 2s\frac{\partial\ v}{\partial x\,\partial y}} \tag{27}$$

Diese Gleichung bestimmt ob bei Temperaturerhöhung der Druck der kritischen Flüssigkeiten zweiter Ordnung zu — oder abnimmt.

Nehmen wir z. B. $\frac{\partial f}{\partial T}$ positiv und $\frac{\partial f}{\partial P}$ positiv; es wird dann $\frac{dP}{dT}$ negativ. Es folgt also dass bei Temperatur*erhöhung* der Druck *abnehmen* muss.

Man kann dies auch noch auf folgende Weise einsehen. Wir haben angenommen $\frac{\partial f}{\partial T} > 0$. Wie hiervor gesehen, bedeutet dieses, dass bei Temperaturerhöhung das heterogene Feld verschwindet. Denkt man sich auf dem Flüssigkeitsmantel der ζ-Fläche einen Doppelfaltenpunkt, so wird dieser Punkt bei Temperaturerhöhung also verschwinden. Da wir weiter $\frac{\partial f}{\partial P}$ positiv genommen haben so verschwindet bei Druckerhöhung ebenfalls das heteroge Feld um umgekehrt bei Druckerniedrigung zu erscheinen. Wenn also durch eine Temperaturerhöhung das heterogene Feld verschwunden ist, so wird man den Druck erniedrigen müssen um es wieder erscheinen zu lassen.

Denken wir uns auf dem Flüssigkeitsmantel der ζ-Fläche eine Binodalkurve mit einem Faltenpunkt. Um die Flüssigkeiten zu finden, welche mit Dampf in Gleichgewicht sein können, bringen wir, wie in vorigen Abhandlungen besprochen, Doppelberührungsebenen an Flüssigkeits- und Dampfmantel.

Im allgemein wird die erhaltene Verdampfungskurve jedoch nicht durch den Faltenpunkt gehen. Lassen wir die Temperatur konstant und

ändern wir den Druck, so wird man einen Druck erreichen können, wobei die Verdampfungskurve die Binodalkurve im Faltenpunkt berührt, wobei also eine kritische Lösung mit Dampf in Gleichgewicht sein kann.

Man sieht also, dass bei einer gegeben Temperatur eine kritische Flüssigkeit nur bei bestimmten Druck mit Dampf in Gleichgewicht sein kann und dass bei Temperaturänderung nicht allein der Druck sondern auch die Zusammensetzung der kritischer Flüsssigkeit und des Dampfes sich ändern wird.

Im folgenden nenne ich diese Kurve: Kurve der kritischen Flüssigkeiten unter eigenem Dampfdruck.

Mann kann dieses noch auf folgende Weise ableiten. Ein Faltenpunkt ist bestimmt durch den beiden Gleichungen (9). Fügen wir dabei noch die Bedingung, dass diese Flüssigkeit mit einem Dampf $(x_1\, y_1)$ in Gleichgewicht ist, so erhalten wir für die Differentialgleichungen:

$$\frac{\partial f}{\partial x}\,dx + \frac{\partial f}{\partial y}\,dy + \frac{\partial f}{\partial p}\,dp + \frac{\partial f}{\partial T}\,dT = 0 \qquad (28)$$

$$\frac{\partial F}{\partial x}\,dx + \frac{\partial F}{\partial y}\,dy + \frac{\partial F}{\partial p}\,dp + \frac{\partial F}{\partial T}\,dT = 0 \qquad (29)$$

$$[r\,(x_1 - x) + s\,(y_1 - y)]\,dx + [s\,(x_1 - x) + t\,(y_1 - y)]\,dy + \\ + v_{0\cdot1}\,dp - \eta_{0\cdot1}\,dT = 0 \qquad (30)$$

woraus $\frac{dx}{dT}\frac{dy}{dT}$ und $\frac{dP}{dT}$ zu lösen sind.

Betrachten wir $\frac{dP}{dT}$ also die Druckänderung.

Eliminieren wir aus (28) und (30) dx so erhält man eine Gleichung worin dy, dP und dT. Der Koefficiënt von dy ist:

$$(x_1 - x)\left[r\,\frac{\partial f}{\partial y} - s\,\frac{\partial f}{\partial x}\right] + (y_1 - y)\left[s\,\frac{\partial f}{\partial y} - t\,\frac{\partial f}{\partial x}\right]$$

und diese wird, da $F = 0$ auch Null. Wir erhalten also eine Gleichung, worin nur noch dP und dT, und woraus man erhält:

$$\frac{dp}{dT} = -\frac{[r\,(x_1 - x) + s\,(y_1 - y)]\,\frac{\partial f}{\partial T} + \eta_{0\cdot1}\,\frac{\partial f}{\partial x}}{[r\,(x_1 - x) + s\,(y_1 - y)]\,\frac{\partial f}{\partial p} - v_{0\cdot1}\,\frac{\partial f}{\partial x}} \qquad (31)$$

Diese Gleichung bestimmt also die Aenderung des Drückes bei einer Temperaturänderung auf der Kurve der kritischen Flüssigkeiten erster Ordnung unter eigenen Dampfdruck.

Nehmen wir auf dieser Kurve eine kritische Flüssigkeit zweiter Ordnung. Da $\frac{\partial f}{\partial x} = 0$ folgt aus (31):

$$\frac{dp}{dT} = -\frac{\frac{\partial f}{\partial T}}{\frac{\partial f}{\partial p}} \tag{32}$$

also eine bestimmte von Null und unendlich gross verschiedene Wert. Man hat also:

Hat man auf der Kurve der kritischen Flüssigkeiten erster Ordnung unter eigenen Dampfdruck eine kritische Flüssigkeit zweiter Ordnung, so ist weder die Temperatur noch der Druck ein Maximum oder Minimum.

Aus (32) kann man auch ableiten ob in der Nähe der kritischen Flüssigkeit zweiter Ordnung bei einer Temperaturänderung der Druck zu- oder abnehmen wird. Wir werden zwei Fälle unterscheiden nl

1°. So wohl bei Temperaturerhöhung wie bei Drückerhöhung verschwindet oder erscheint die Falte. Es haben $\frac{\partial f}{\partial T}$ und $\frac{\partial f}{\partial P}$ also das gleiche Zeichen, sodass $\frac{dP}{dT}$ nach (32) negativ ist.

Bei Temperaturerhöhung wird der Druck also abnehmen.

2°. Temperaturerhöhung hat auf das entstehen oder verschwinden der Falte denselben Einfluss wie Druckerniedrigung. Es haben $\frac{\partial f}{\partial T}$ und $\frac{\partial f}{\partial p}$ also entgegengesetzt Zeichen, woraus nach (33) folgt, dass $\frac{dP}{dT}$ positiv ist. Bei Temperaturerhöhung nimmt der Druck also zu.

Es kann natürlich einer Kurve der kritischen Flüssigkeiten unter eigenen Dampfdruck entlang der Druck auch Maximum oder Minimum werden und ebenso die Temperatur. So wird nach (31) wenn

$$[r(x_1 - x) + s(y_1 - y)]\frac{\partial f}{\partial T} + \varkappa_{0\cdot 1}\frac{\partial f}{\partial x} = 0$$

der Druck ein Maximum oder Minimum sein, und dasselbe wird der Fall mit der Temperatur sein, wenn man hat:

$$[r(x_1-x)+s(y_1-y)]\frac{\partial f}{\partial p}-v_{0\cdot 1}\frac{\partial f}{\partial x}=0.$$

Zeichnen wir in einer Ebene mit P und T als Koördinaten die Kurve der kritischen Flüszigkeiten unter eigenem Dampfdruck. Man kann dann etwas erhalten wie in Figur 1 gezeichnet. Bewegen wir uns der Kurve entlang in solcher Richtung, dass die Temperatur zunimmt. Nehmen wir an dass Zähler und Nenner in (31) entgegengesetzte Zeichen haben. Es wird dann bei Temperaturerhöhung der Druck zunehmen, sodass man eine Kurve enthält wie $a\,M_p$. Massen wir jetzt in M_p der Zähler von (31) Null werden und sein Zeichen weckseln; in M_p wird der Druck dann ein Maximum sein und weiter abnehmen da Zähler und Nenner jetzt das gleiche Zeichen haben und $\frac{dP}{dT}$ also negativ ist.

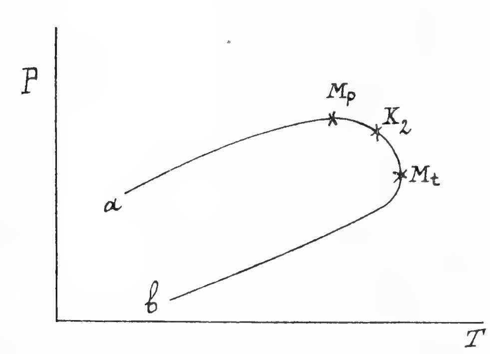


Fig. 1.

Wenn man bei weiterer Temperaturerhöhung in einer kritischen Flüssigkeit zweiter Ordnung kommt, in K_2, so ist $\frac{dP}{dT}$ aus (32) bestimmt, und diese wird negativ sein, da Zähler und Nenner noch immer das gleiche Zeichen haben. Erhöhen wir die Temperatur noch weiter und lassen wir jetzt auch den Nenner sein Zeichen weckseln so wird, wenn der Nenner gleich Null wird, die Temperatur ein Maximum werden, wie in der Figur durch M_t angegeben.

Es haben Zähler und Nenner jetzt wieder entgegengesetzte Zeichen sodass nach (31) $\frac{dP}{dT}$ positiv ist, sodass bei Temperaturerniedrigung der Druck abnehmen muss, wie es in der Figur auch met dem Zweig $M_t\,b$ der Fall ist.

Wenn wir also die Kurve der kritischen Lösungen betrachten, welche mit Dampf in Gleichgewicht sein können, so wird weder Temperatur noch Druck bei einer kritischen Flüssigkeit zweiter Ordnung ein Maximum oder Minimum sein.

Wir werden jetzt noch die Kurve der kritischen Flüssigkeiten unter eigenem Dampfdruck betrachten für den Fall, dass die Menge einer der Komponenten sehr klein wird. Nehmen wir wieder die Gleichungen (28), (29) und (30) und nehmen wir an dass x und also auch x_1 sich dem Null nähern.

Es bleibt dann $\frac{\partial f}{\partial y}$ enlich, während $\frac{\partial f}{\partial x}$, $\frac{\partial f}{\partial P}$ und $\frac{\partial f}{\partial T}$ der Ordnung $\frac{1}{x}$ und $\frac{\partial F}{\partial x}$, $\frac{\partial F}{\partial y}$, $\frac{\partial F}{\partial P}$ und $\frac{\partial F}{\partial T}$ der Ordnung $\frac{1}{x^2}$ werden.

Weiter hat man, wenn wir $Lim.\, r(x_1 - x) + s(y_1 - y) = \mu$ setzen: $\mu = RT(\frac{x_1}{x} - 1) + s(y_1 - y)$ da $Lim.\, r = \frac{RT}{x}$ ist, während $Lim\, s(x_1 - x) + t(y_1 - y)$ sich dem Null nähert. Da jetzt dy und dx Grössen derselben Ordnung sein, kann man die Gleichungen (28) und (30) schreiben:

$$\frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial p} dp + \frac{\partial f}{\partial T} dT = 0$$

$$\mu\, dx + v_{0 \cdot 1} dp - \eta_{0 \cdot 1} dT = 0$$

Aus diesen Gleichungen erhält man:

$$\frac{dT}{dx} = \frac{\mu \frac{\partial f}{\partial p} - v_{0 \cdot 1} \frac{\partial f}{\partial x}}{\eta_{0 \cdot 1} \frac{\partial f}{\partial p} + v_{0 \cdot 1} \frac{\partial f}{\partial T}}, \qquad \frac{dp}{dx} = \frac{-\mu \frac{\partial f}{\partial T} - \eta_{0 \cdot 1} \frac{\partial f}{\partial x}}{\eta_{01} \frac{\partial f}{\partial p} + v_{0 \cdot 1} \frac{\partial f}{\partial T}} \tag{33}$$

und

$$\frac{dp}{dT} = \frac{-\mu \frac{\partial f}{\partial T} - \eta_{0 \cdot 1} \frac{\partial f}{\partial x}}{\mu \frac{\partial f}{\partial p} - v_{0 \cdot 1} \frac{\partial f}{\partial x}} \tag{33}$$

Die Zeichen von $\eta_{0,1}$ und $v_{0,1}$ sind bekannt nl. beide negativ. Das Zeichen von $\mu = Lim\, r(x_1 - x) + s(y_1 - y)$ ist auch abzuleiten. Die

Gleichung der Tangente an der Spinodalkurve ist in dem Faltenpunkt:

$$r(X-x)+s(Y-y)=0.$$

Wenn jetzt bei demselben Wert von y der Wert von x_1 der Dampfphase grösser ist als der Wert der X der Tangente, so wird μ positiv sein, da r auch immer positiv ist.

Die beiden Gleichungen (33) geben die Temperatur- und Druckänderung an der Kurve der kritischen Lösungen unter eigenem Dampfdruck, wenn eine der drei Komponenten nur noch in sehr kleiner Menge anwesend ist. Sie bestimmen also die Druck- und Temperaturänderung, wenn mann von einer kritischen binären Flüssigkeit nach einer anderen übergeht, welche nur noch sehr wenig einer dritten Komponente enthält. Im allgemeinen kann. wie aus den Gleichungen folgt, sowohl Temperatur- und Druckerhöhung wie erniedrigung stattfinden.

Arbeitet man unter konstantem Druck so gilt Gleichung (24) nl

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_p=-\frac{\frac{\partial f}{\partial x}}{\frac{\partial f}{\partial T}} \tag{35}$$

wenn man jedoch unter eigenem Dampfdruck arbeitet so gilt die erste der beiden Gleichungen (33) und man sieht also dass die Temperaturänderung in beiden Fällen nicht dieselbe ist. Es würde vielleicht wohl ein Fall möglich sein, wobei $\frac{dT}{dx}$ und $\left(\frac{dT}{dx}\right)_p$ entgegengesetzte Zeichen haben.

Im Vorigen haben wir vier Kurven betrachtet:

1°. die Kurve der kritischen Flüssigkeiten erster Ordnung bei konstantem Druck.

2°. die Kurve der kritischen Flüssigkeiten erster Ordnung bei konstanter Temperatur.

3°. die Kurve der kritischen Flüssigkeiten erster Ordnung unter eigenem Dampfdruck.

4°. die Kurve der kritischen Flüssigkeiten zweiter Ordnung.

Wir werden jetzt die verschiedenen Kurven in einer Ebene auf be-

kannte Weise angeben. Bestimmtheitshalber werden wir annehmen $\frac{\partial f}{\partial P} > 0$ und $\frac{\partial f}{\partial T} > 0$.

Fangen wir an mit der Kurve der kritischen Flüssigkeiten zweiter Ordnung. In Fig. 2 ist diese Kurve durch $a\ K_2\ W\ Y\ b$ angegeben.

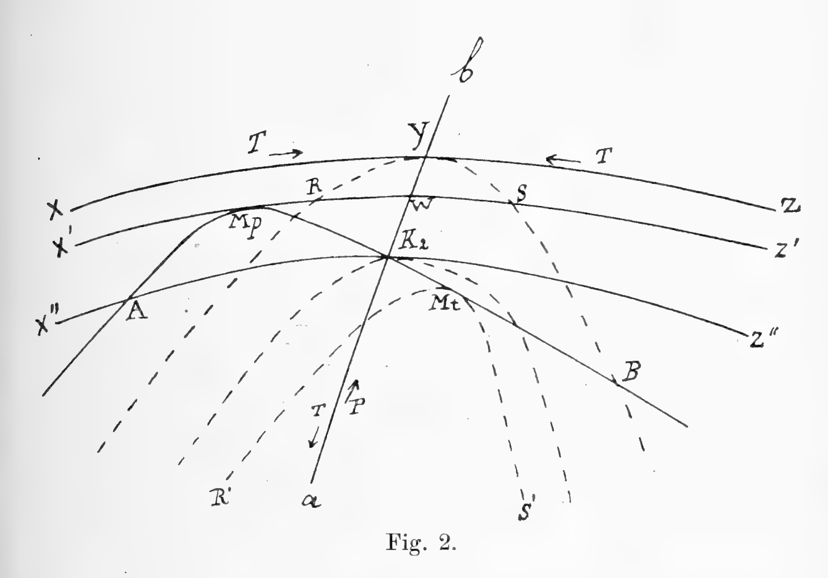


Fig. 2.

Nehmen wir an dass die Temperatur in der Richtung von b nach a zunimmt, so muss, wie aus (27) folgt, der Druck in der Richtung von a nach b zunehmen. Beide Richtungen sind in der Figur durch Pfeilchen angegeben.

Auf dieser Kurve der kritischen Lösungen zweiter Ordnung nehmen wir diejenige, welche mit Dampf in Gleichgewicht sein kann. Sei K_2 diese Flüssigkeit. Die Flüssigkeit Y, welche nicht mit Dampf in Gleichgewicht kann sein, gehört zu einer niedrigeren Temperatur und höheren Druck als K_2.

Bringen wir jetzt eine Kurve der kritischen Flüssigkeiten erster Ordnung an bei konstantem Druck und nehmen wir einen Druck, welcher mit demjenigen der Flüssigkeit Y übereinstimmt Die Kurve wird etwa eine Lage haben wie XYZ. Wenn wir den Druck ändern so wird die Lage der Kurve natürlich ebenfalls eine andere; erniedrigt man den Druck, so erhält man z.B. die Kurve $X'\ M_p\ R\ W\ S\ Z'$ und bei einem noch niedrigeren Druck z.B. die Kurve $X''\ A\ K_2\ Z''$.

Die Kurve $X\,Y\,Z$ ist eine Kurve der kritischen Flüssigkeiten erster Ordnung bei konstantem Druck. Die Temperatur ändert sich also dieser Kurve entlang. Da Y jedoch eine kritische Flüssigkeit zweiter Ordnung ist so wird die Temperatur, wie früher gezeigt, in diesem Punkt ein Maximum sein. Wenn man sich also dieser Kurve entlang von X nach Z bewegt, so wird die Temperatur von X nach Y zunehmen und weiter von Y bis Z abnemen. Aehnliche Betrachtungen gelten für die beiden anderen Kurven, welche in W und K_2 ein Temperaturmaximum haben. Nehmen wir jetzt eine Kurve der kritischen Flüssigkeiten erster Ordnung bei konstanter Temperatur. Nehmen wir die Temperatur der Flussigkeit Y. Die neue Kurve wird also durch Y gehen. Wird sie auch die Kurve $X'\,W\,Z'$ schneiden? Dass dieses wirklich der Fall ist sieht man auf folgende Weisse. Gehen wir von Y nach W so nimmt die Temperatur zu. Von W nach Z' nimmt sie jedoch ab. Mann muss also auf WZ' eine kritische Flüssigkeit haben bei derselben Temperatur wie Y. Ebenso muss es noch eine solche Flüssigkeit auf $W\,X'$ geben. Nennen wir diese beiden Flussigkeiten R und S so sind R, Y und S also drei kritische Flüssigkeiten mit gleicher Temperatur.

Für die Kurve der kritischen Flüssigkeiten bei konstanter Temperatur erhält man also etwas wie die Punktierte Kurve $R\,Y\,S$. Da dieser Kurve entlang die Temperatur Konstant bleibt so wird der Druck sich ändern. In R und S hat man gleichen Druck jedoch kleiner als in Y; dieses erfolgt aus einer Betrachtung der Kurven $X\,Y\,Z$ und $X'\,W\,Z'$. In Y hat man auf der Kurve $R\,Y\,S$ ein Druckmaximum, da Y eine kritische Flüssigkeit zweiter Ordnung ist.

Die Kurve der kritischen Flüssigkeiten erster Ordnung bei Konstantem P, also die Kurve $X\,Y\,Z$, und die Kurve der kritischen Flüssigkeiten erster Ordnung bei Konstanter T, also $R\,Y\,S$, werden einander in Y berühren.

Die Gleichung der Kurve $X\,Y\,Z$ ist, wie hiervor gesehen [(10) und (11)]

$$\frac{\partial f}{\partial x}\,dx + \frac{\partial f}{\partial y}\,dy + \frac{\partial f}{\partial T}\,dT = 0 \qquad (36)$$

$$\frac{\partial F}{\partial x}\,dx + \frac{\partial F}{\partial y}\,dy + \frac{\partial F}{\partial T}\,dF = 0 \qquad (37)$$

Aus diesen Gleichungen kann man die Richtung der Tangente an der

Kurve XYZ ableiten. Wir werden ihre Lage im Punkt Y bestimmen.

In dem Punkt Y hat man jedoch, da diese Flüssigkeit eine kritische zweiter Ordnung ist: $\frac{\partial f}{\partial x}=0$ und $\frac{\partial f}{\partial y}=0$. Aus (36) folgt also $dT=0$ und aus (37) folgt:

$$\frac{\partial F}{\partial x}dx+\frac{\partial F}{\partial y}dy=0 \tag{38}$$

welche Gleichung die Lage der Tangente an der Kurve XYZ in Punkt Y angiebt.

Bestimmt man auf ähnliche Weise die Lage der Tangente an der Kurve RYS in Punkt Y so findet man wieder (38). Die beiden Kurven berühren einander also in Y.

Aendert man die Temperatur so wird die Kurve der kritischen Flüssigkeiten bei konstanter Temperatur auch ihre Lage ändern. Erhöht man die Temperatur z. B. bis derjenigen der Flüssigkeit K_2 so wird man eine Kurve erhalten, wie durch die punktierte Kurve angegeben, welche durch K_2 geht. Bei noch höherer Temperatur entsteht z.B. die Punktierte Kurve $R'M_tS'$.

Wir müssen jetzt noch eine Kurve anbringen nl. die Kurve der kritischen Flüssigkeiten unter eigenem Dampfdruck. Auf der Kurve aK_2b hat man eine kritische Flüssigkeit zweiter Ordnung, welche mit Dampf in Gleichgewicht sein kann sodass K_2 ein Punkt der gesuchten Kurve ist. Im allgemeinen wird es auf der Kurve $X''K_2Z''$ noch eine andere Flüssigkeit geben, welche mit Dampf in Gleichgewicht sein kann; ich nehme dafür die Flüssigkeit A.

Die Kurve der kritischen Flüssigkeiten unter eigenem Dampfdruck wird also etwas geben wie durch die Kurve $AM_pK_2M_tB$ angegeben, welche in M_p die Kurve $X'WZ'$ also eine Kurve der kritischen Flüssigkeiten erster Ordnung bei konstantem Druck berührt und in M_t die Kurve $R'M_tS'$, also eine Kurve der kritischen Flüssigkeiten erster Ordnung bei konstanter Temperatur.

Die Temperatur, welche der Flüssigkeit M_t angehört, ist die höchste Temperatur, wobei noch eine kritische Flüssigkeit mit Dampf in Gleichgewicht sein kann. Erniedrigen wir die Temperatur ein wenig; man muss sich die Kurve $R'M_tS'$ also ein wenig nach oben verschoben den-

ken, sodass diese neue Kurve die Kurve $A M_p K_2 B$ in zwei Punkten schneidet. Diese beiden Punkten geben zwei kritischen Flüssigkeiten an, welche bei der betrachteten Temperatur mit Dampf in Gleichgewicht sein können. Beide Punkte liegen an verschiedenen Seiten des Punktes M_t; anfangs werden sie noch beide an der rechten Seite des Punktes K_2 liegen; jenachdem man die Temperatur jedoch erniedrigt nähert einer dieser sich jedoch dem Punkt K_2 und endlich werden beide an entgegengesetzten Seite des Punktes K_2 liegen.

Betrachten wir den Fall etwas weiter, dass wir eine Temperatur haben zwischen den beiden Temperaturen, welche den Flüssigkeiten M_t und K_2 angehören. Die beiden kritischen Flüssigkeiten, welche mit Dampf in Gleichgewicht sein können werden dann durch zwei Punkte angegeben auf dem Teil K_2 B der Kurve $A M_p K_2 B$. In Figur 3 sind diese beiden Punkte durch M und N angegeben und $R'' N' D M' L N S''$ ist die Kurve der kritischen Flüssigkeiten erster Ordnung bei der angenom-

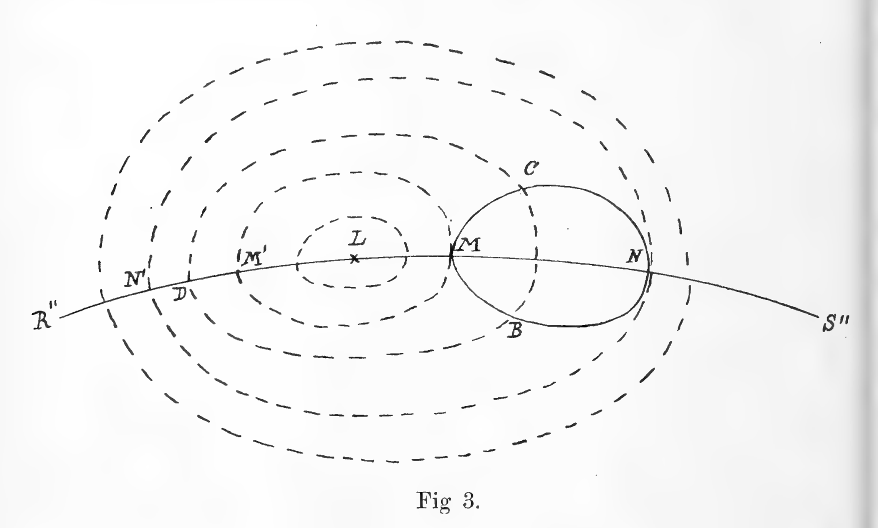


Fig 3.

menen konstanten Temperatur. Sei L der Schnittpunkt dieser Kurve mit Kurve $a K_2 b$, sodass in L eine kritische Lösung zweiter Ordnung mit einem Druckmaximum auftritt. Im Folgenden nehmen wir die Temperatur als konstant und werden den Druck ändern.

Bei einem hoheren Druck als mit Punkt L übereinstimmt sind also keine kritischen Flüssigkeiten mehr möglich; der Flüssigkeitsmantel der ζ-Fläche ist also nach unter Konvex-Konvex. Erniedrigen wir den

Druck, so erscheint einer Doppelfaltepunkt, dessen Projection durch L angegeben ist. Erniedrigen wir den Druck noch weiter, so tritt eine Falte auf; die Projection der Binodalkurve wird in der Figur angegeben durch die kleine Punktierte Kurve, welche den Punkt L umkreist. Bei noch niedrigerem Druck erscheint die punktierte Binodalkurve $M'M$ mit den beiden Faltepunkten M' und M. Es treten also bei diesem Druck zwei kritische Flüssigkeiten M und M' auf. M ist jedoch, wie hiervor gesehen, eine der kritischen Flüssigkeiten welche mit Dampf in Gleichgewicht sein kann.

Erniedrigt man den Druck noch weiter so erhält man z. B. die Binodalkurve $N'CB$. N' ist einer der Faltepunkte, also eine kritische Flüssigkeit erster Ordnung; B und C sind zwei flüssige Schichten, welche nicht allein mit einander, sondern auch noch mit Dampf in Gleichgewicht sein können. Bei noch weiteren Druckerniedrigung erhält man die Binodalkurve $N'N$. Die beiden Punkte N' und N sind kritische Flüssigkeiten erster Ordnung von welchen N auch noch mit Dampf in Gleichgewicht sein kann. Bei noch niedrigeren Drucke erhält man Binodalkurven, welche die vorigen umkreissen und von welchen noch eine in der Figur gezeichnet.

Während die punktierten Kurven in Figur 3 also die verschiedenen Binodalkurven angeben, welche alle nur einer Temperatur jedoch verschiedenen Drucken angehören, bildet $MBNC$ die zwei Flüssigkeitskurven MBN und MCN des Dreiphazen-systems: $L_1 + L_2 + \text{D}$ bei konstanter Temperatur. Die Dampfkurve dieses Systems ist nicht angegeben.

Da es also nach dem Vorigen zwisschen zwei bestimmten Drucke ein Dreiphazensystem $L_1 + L_2 + D$ giebt, so müssen auch dreifache Berührungsebenen möglich sein, welche den Flüssigkeitsmantel der ζ-Fläche in zwei Punkte und der Dampfmantel in einem Punkt berühren.

Denken wir uns erst einen Druck, welcher mit demjenigen der Binodalkurve $N'N$ übereinstimmt.

Bei diesem Druck berührt der Dampfmantel die Ebene, welche den Flüssigkeitsmantel im Faltepunkt N berührt; ich nenne eine solche Ebene eine Faltepunktsberührungsebene.

Erhöhen wir jetzt almählig den Druck. Der Faltepunkt N verschiebt sich dann der Kurve NML entlang in der Richtung nach M. Die Faltenpunktsberührungsebene ändert natürlich auch ihre Lage und

ebenso der Dampfmantel. Beide berühren einander nicht mehr. Wenn der Druck jedoch übereinstimmt mit dem der Binodalkurve $M' M$ so hat man zum zweiten Male eine Berührung zwischen der Faltepunktsberührungsebene und dem Dampfmantel. Man hat also hier den Fall, dass der Dampfmantel erst eine Faltenpunktsberührungsebene berührt, bei Druckerhöhung oberhalb dieser steigt um sie endlich wieder zu berühren.

Leiden. Anorg. Chem. Lab. der
Universität.

SUR LA RÉDUCTION D'UN SYSTÈME QUELCONQUE DE FORCES DANS L'ESPACE R_n à n DIMENSIONS.

PAR

P. H. SCHOUTE.

1. Considérons d'abord, comme introduction, le cas de l'espace ordinaire R_3. Soient P et π (fig. 1) un point et un plan quelconques. Représentons par $A_k B_k$ ($k = 1, 2, \ldots m$) un système donné de forces. Transportons chacune de ces forces $A_k B_k$ en $A'_k B'_k$ à son point d'intersection A'_k avec π et décomposons chaque force transportée $A'_k B'_k$, dans le plan mené par P et par $A'_k B'_k$, en deux composantes, la force $A'_k C$ situeé dans π et la force $A'_k D_k$ passant par P, qui peut être transportée en PD' au point P. Recomposons ensuite d'un côté les m composantes $A'_k C$ dans π et de l'autre les m composantes PD' passant par P, ce qui fait trouver en général deux forces, une force déterminée dans π et une force déterminée passant par P. Donc nous trouvons:

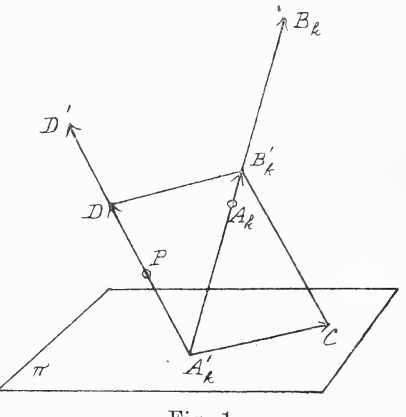


Fig. 1.

Un système donné de forces se réduit d'une seule manière à deux résultantes dont l'une passe par un point donné, tandis que l'autre se trouve dans un plan donné ne contenant pas ce point.

Remarque. Plusieurs traités de statique qui s'occupent de la réduction synthétique d'un système donné de forces à deux résultantes, se bornent à observer que cette réduction est possible d'une infinité de manières, le point d'application d'une des deux résultantes pouvant être choisi arbitrairement. En y ajoutant que la réduction devient complètement

déterminée par la condition que la seconde résultante soit située dans un plan donné, on fait ressortir que le système des forces dépend de six paramètres, chacune des deux résultantes dépendant de trois paramètres.

Nous faisons mention de deux théorèmes connus pour en donner plus loin une généralisation à l'espace R_n, le théorème de CHASLES découvert en 1828 et celui de MOEBIUS qui date de 1837. D'après le premier tous les tétraèdres, admettant comme couple d'arêtes opposées deux forces pouvant remplacer un système donné de forces, ont même volume. Le second forme la base de la théorie du système focal („Nullsystem"), en relation avec un système donné de forces: Si la première des deux résultantes est menée par un point donné P, la seconde doit se trouver dans un plan déterminé passant par P, le plan focal de P; réciproquement, si la première des deux résultantes est soumise à la condition de se trouver dans un plan donné π, la seconde doit passer par un point déterminé de π, le point focal ou foyer de π.

2. Le lemme, que nous venons de démontrer, s'étend à l'espace R_n sous la forme suivante:

Dans R_n un système donné de forces se réduit d'une seule manière à une force passant par un point donné et un système de forces situé dans un espace R_{n-1} donné ne contenant pas ce point.

On le prouve en remplaçant dans la démonstration du lemme précédent le plan π par l'espace R_{n-1}.

L'extension indiquée nous permet de calculer immédiatement le nombre p_n des paramètres dont dépend le système des forces dans R_n; car elle mène à la relation récurrente

$$p_n = n + p_{n-1},$$

une force en un point donné de R_n dépendant de n paramètres. A l'aide d'une quelconque des valeurs initiales connues

$$p_1 = 1, p_2 = 3, p_3 = 6$$

on trouve donc en général

$$p_n = \tfrac{1}{2}\, n\, (n + 1).$$

3. Examinons maintenant quel est le nombre minimum des forces, capable de remplacer le système de forces le plus général dans R_n.

Commençons par le cas $n = 4$ et réduisons d'abord, d'après le lemme démontré, le système donné de forces à une force a, passant par un point

donné P, et un système de forces situé dans un espace R_3 ne contenant pas ce point P. Soit Q le point d'intersection de la droite a avec l'espace R_3 et a' la force a transportée en ce point. Remplaçons le système des forces dans R_3 par deux forces b, c dont b passe par Q et composons les deux forces a', b au point d'application commun Q en une seule d. Ainsi au bout du compte nous obtenons deux forces c, d déterminant ensemble un nouvel espace tridimensional R'_3. Donc le système de forces le plus général dans R_4 se réduit au système de forces le plus général d'un espace R_3 *déterminé.*

Dans le cas suivant $n = 5$ le système donné de forces se réduit d'après le lemme à une force a passant par un point donné P et un système de forces situé dans un espace R_4 ne contenant pas ce point P. En remplaçant ce dernier système, d'après ce que nous venons de trouver, par deux forces b, c, nous obtenons trois forces a, b, c, dont a passe par un point donné.

Remarque. Nous fixons l'attention sur la circonstance que la réduction au nombre minimum de forces fait perdre dans les cas $n = 2$ et $n = 4$ la faculté de mener une des résultantes par un point donné, tandis que cette faculté se maintient dans les cas $n = 1$, $n = 3$ et $n = 5$.

En continuant d'une manière tout à fait analogue on trouve le théorème général suivant:

Le système de forces le plus général dans R_{2n-1} peut être réduit à n *forces ne se trouvant pas dans le même espace R_{2n-2}. Et le système de forces le plus général dans R_{2n} se comporte comme le système de forces le plus général d'un espace R_{2n-1} déterminé compris dans R_{2n}.*

Remarque. La condition que les n forces ne se trouvent pas dans un même espace R_{2n-2} implique que k de ces n forces ne se trouvent pas dans un même espace R_{2k-2} pour $k = 2, 3, \ldots n$.

On s'imagine facilement le degré de liberté de la réduction du système de forces le plus général dans R_{2n-1} en faisant voir que le théorème général ramène au résultat $p_n = \frac{1}{2} n (n + 1)$. En choisissant dans R_{2n-1} un point P et un espace R_{2n-2} ne contenant pas ce point, on trouve une force a passant par P et un système de forces situé dans un espace déterminé R_{2n-3} faisant partie de R_{2n-2}. Donc on a la relation récurrente

$$p_{2n-1} = (2n-1) + (2n-2) + p_{2n-3},$$

une force passant par P dans R_{2n-1} dépendant de $2n-1$ paramètres et un espace R_{2n-t} dans R_{2n-2} de $2n-2$, etc.

4. Terminons par quelques brèves indications relatives à des généralisations des théorèmes de CHASLES et de MOEBIUS, dont nous publierons ailleurs la démonstration.

On entrevoit aisément l'extension la plus simple du théorème de CHASLES à l'espace R_{2n-1}, si l'on a quelques notions de la figure géométrique limitée par $2n$ espaces R_{2n-2} et leurs $(2n)_2$ intersections R_{2n-3}, leurs $(2n)_3$ intersections R_{2n-4}, etc. Cette figure à $2n$ sommets s'appelle un *simplexe*, parce qu'elle jouit de la propriété bien simple que chaque droite joignant deux des sommets est une arête, que chaque plan passant par trois des sommets est une face, etc., qu' elle n'admet donc pas d'éléments diagonaux; elle forme le terme de rang $2n$—1 de la série indéfinie: segment de droite dans R_1, triangle dans R_2, tétraèdre dans R_3, pentaédroïde dans R_4, etc. En désignant cette figure elle-même par le symbole S_{2n} et chaque combinaison de n de ses arêtes contenant tous ses sommets comme „système d'arêtes opposées", l'extension en question prend la forme:

Dans R_{2n-1} tous les simplexes S_{2n}, admettant comme système d'arêtes opposées n *forces pouvant remplacer un système donné de forces, ont même volume.*

La généralisation la plus simple du théorème de MOEBIUS peut s'énoncer de la manière suivante:

Si l'on fait passer une des n *résultantes, pouvant remplacer le système le plus général de forces dans R_{2n-1}, par un point donné P, l'espace R_{2n-3} déterminé par les* n—1 *autres resultantes fera partie d'un espace déterminé R_{2n-2} passant par P; P et cet espace R_{2n-2} contenant P sont des eléments homologues dans un certain système focal correspondant au système donné de forces.*

Comme nous le démontrerons ailleurs l'étude de ce système focal dans R_{2n-1} fait connaître des manières de réduction du système de forces correspondant remarquables sous un certain rapport, p. e. la réduction à une force unique et à n—1 couples dont les plans sont perpendiculaires entre eux et à cette force, formant l'extension de celle dans R_3 où entre *l'axe central.*

Groningue.

ON THE INDUCTION-COIL.

BY

LORD RAYLEIGH.

Although several valuable papers relating to this subject have recently been published by OBERBECK [1]), WALTER [2]), MIZUNO [3]), BEATTIE [4]) and KLINGELFUSS [5]), it can hardly be said that the action of the instrument is well understood. Perhaps the best proof of this assertion is to be found in the fact that, so far as I am aware, there is no *a priori* calculation, determining from the data of construction and the value of the primary current, even the order of magnitude of the length of the secondary spark. I need hardly explain that I am speaking here (and throughout this paper) of an induction-coil working by a *break* of the primary circuit, not of a transformer in which the primary circuit, remaining unbroken, is supplied with a continuously varying alternating current.

The complications presented by an actual coil depend, or may depend, upon several causes. Among these we may enumerate the departure of the *iron* from theoretical behaviour, whether due to circumferential eddy-currents or to a failure of proportionality between magnetism and magnetizing force. A second, and a very important, complication has its origin in the manner of break, which usually occupies too long a time, or at least departs too much from the ideal of an instantaneous

---

[1]) *Wied. Ann.* 62, p. 109, 1897; 64, p. 193, 1898.
[2]) *Wied. Ann.* 62, p. 300, 1897; 64, p. 623, 1898.
[3]) *Phil. Mag.* 45, p. 447, 1898.
[4]) *Phil. Mag.* 50, p. 139, 1900.
[5]) *Ann. der Physik* 5, p. 837, 1901.

abolition of the primary current. A third complication arises from the *capacity* of the secondary coil, in virtue of which the currents need not be equal at all parts of the length, even at the same moment of time. If we ignore these complications, treating the break as instantaneous, the iron as ideal, and the secondary as closed and without capacity, the theory, as formulated by MAXWELL [1]), is very simple. In his notation, if x, y denote the primary and secondary currents, L, M, N the coefficients of self and mutual induction, the energy of the field is

$$\tfrac{1}{2} Lx^2 + Mxy + \tfrac{1}{2} Ny^2. \qquad (1)$$

If c be the primary current before the break, the secondary current at time t after the break has the expression

$$y = c \frac{M}{N} e^{-S/N.t}, \qquad (2)$$

S being the resistance of the secondary circuit. The current begins with a value $c.\ M/N$, and gradually disappears.

The formation of the above initial current is best understood in the light of KELVIN's theorem, as explained by me in an early paper [2]). For this purpose it is more convenient to consider the reversed phenomenon viz., the instantaneous *establishment* of a primary current c. The theorem teaches that subject to the condition $x = c$ the kinetic energy (1) is to be made a minimum; so that

$$Mc + Ny = 0$$

gives the initial secondary current. In the case of the *break* we have merely to reverse the sign of y.

Immediately *after* the break, when $x = 0$ and y has the above value, the kinetic energy is

$$\tfrac{1}{2} Ny^2, \quad \text{or} \quad \tfrac{1}{2} \frac{M^2c^2}{N}.$$

Immediately *before* the break the kinetic energy is $\tfrac{1}{2} Lc^2$, so that the

---

[1]) „Electromagnetic Field," *Phil. Trans.* 1864; Scientific Papers, I. p. 546.

[2]) „On some Electromagnetic Phenomena considered in connexion with the Dynamical Theory," *Phil. Mag.* 38, p. 1, 1869; Scientific Papers, I. p. 6.

loss of energy at break — the energy of the primary spark — is

$$\frac{1}{2} c^2 \frac{LN - M^2}{N}, \tag{3}$$

vanishing when the primary and secondary circuits are closely intertwined—the case of no „magnetic leakage."

If we maintain the suppositions as to the behaviour of the iron and the suddenness of the break, the above calculated secondary current may be supposed to be instantaneously formed, even although the secondary circuit be not closed. This is most easily seen when a condenser, such as a leyden-jar, is associated with the ends of the secondary. Even when no jar is applied, the capacity of the secondary itself acts in the same direction and allows the formation of the current. Whether partly due to a jar or not, it will be convenient for the present to regard the capacity as associated with the terminals only of the secondary wire. Under these circumstances the secondary current follows the laws laid down by KELVIN in 1853, the same in fact as govern all vibrations in which there is but one degree of freedom. If the resistance is not too high, the current is oscillatory. After the lapse of one quarter of a complete period of these oscillations, the current vanishes, and the whole remaining energy is the potential energy of electric charge. If the resistance of the secondary wire can be neglected (so far as its influence during this short time is concerned), the potential energy of charge is the equivalent of the original energy of the secondary current at the moment after the break. In the case of no magnetic leakage, this is again the same as the energy of the primary current before break.

On these principles it is easy to calculate a limit for the maximum potential-difference at the terminals of the secondary, or for the spark-length, so far as this is determined by the potential-difference. For if q be the capacity at the secondary terminals, V the maximum potential-difference, the energy of the charge is $\frac{1}{2} q V^2$, and this can never exceed the energy of the primary current before break, viz., $\frac{1}{2} L c^2$. The limit to the value of V is accordingly

$$V = c \cdot \sqrt{(L/q)}, \tag{4}$$

and it is proportional to the primary current.

So long as the iron can be treated as ideal, the above formula holds good, and upon the supposition of a sufficiently sudden break there seems to be no reason why it should not afford a tolerable approximation to the actual maximum value of V. The proportionality between spark-length and primary current was found to hold good in WALTER's experiments over a considerable range.

When the core is very long in proportion to its diameter, or when it approximates to a closed circuit, the behaviour of the iron may deviate widely from that described as ideal, and the quantity denoted by L has no existence. But the principle remains that the energy of charge at the moment preceding the secondary spark cannot exceed, though it may somewhat closely approach, the energy of the primary current before break.

We have next to consider how the energy of the primary current is to be reckoned, and here we encounter questions as to which opinion is not yet undivided. The general opinion would, I suppose, be that the bodily magnetization of the iron represents a large store of available energy. If this be correct, the inference would be irresistible in favour of a very long, or a completely closed, iron core. Some years ago [1], reasoning on the basis of the theory of WARBURG and HOPKINSON, I endeavoured to show that highly magnetized iron could not be regarded as a store of energy—that the energy expended in producing the magnetization was recoverable but to a small extent, or not at all. Although this conclusion does not appear to have been accepted, perhaps in consequence of an erroneous application to alternating current transformers, I still see no means of escape from it. The available energy of a highly magnetized closed circuit of iron is insignificant. If the length be limited, there is available energy, in virtue of the free polarity at the ends.

The theory is best illustrated by the case of an ellipsoid of revolution exposed to uniform *external* magnetizing force $\mathfrak{H}'$ acting parallel to the axis. „If $\mathfrak{I}$ be the magnetization parallel to the axis of symmetry ($2c$), the demagnetizing effect of $\mathfrak{I}$ is $N\mathfrak{I}$, where N is a numerical constant, a function of the eccentricity (e). When the ellipsoid is of the ovary or elongated form,

[1]) „On the Energy of Magnetized Iron", *Phil. Mag.* 22, p. 175, 1886; Scientific Papers, II, p. 543.

$$a=b=c\sqrt{(1-e^2)},$$

$$N=4\pi\left(\frac{1}{e^2}-1\right)\left(\frac{1}{2e}\,log\frac{1+e}{1-e}-1\right),$$

becoming in the limiting case of the sphere ($e=0$),

$$N=\tfrac{4}{3}\pi;$$

and at the other extreme of elongation assuming the form

$$N=4\pi\frac{a^2}{c^2}\left(log\frac{2c}{a}-1\right) \qquad (5)$$

„The force actually operative upon the iron is found by subtracting $N\mathfrak{J}$ from that externally imposed, so that

$$\mathfrak{H}=\mathfrak{H}'-N\mathfrak{J};$$

and if from experiments on very elongated ellipsoids ($N=0$) we know the relation between $\mathfrak{H}$ and $\mathfrak{J}$, then the above equation gives us the relation between $\mathfrak{H}'$ and $\mathfrak{J}$ for any proposed ellipsoid of moderate elongation. If we suppose that $\mathfrak{H}$ is plotted as a function of $\mathfrak{J}$, we have only to add in the ordinates $N\mathfrak{J}$, proper to a straight line, in order to obtain the appropriate curve for $\mathfrak{H}'$."

The work expended in magnetizing the iron is per unit of volume

$$\int\mathfrak{H}\,d\mathfrak{J}+\tfrac{1}{2}N\mathfrak{J}^2,$$

if we reckon from the condition of zero magnetization. The first part is practically wasted; the second, which in most cases of open magnetic circuits is much the larger, is completely recovered when the iron is demagnetized.

If it appear paradoxical that the large integral electromotive force which would accompany the disappearance of high magnetization in a closed iron circuit should be so inefficient, we must remember that the mechanical value of electromotive force depends upon the magnitude of the current which it drives, and that in the present case the existence of more than a very small current is inconsistent with that drop of magnetization upon which the electromotive force depends.

The considerations above explained are of interest in the present question as affording a limit depending only upon the iron core and

the secondary capacity. For $\mathfrak{J}$ cannot exceed a value estimated at about 1700 c. g. s., whatever may be the magnetizing force of the primary current. Thus if v be the volume of the core, the maximum energy [1]) is

$$\tfrac{1}{2}N \times v \times 1700^2;$$

and the limit to V is found by equating this to $\tfrac{1}{2}qV^2$, so that

$$V = 1700 \sqrt{(Nv/q)} \qquad (6)$$

I have made a rough application of this formula to a coil in my possession, with results that may be here recorded. The core had a diameter of 3 cm. and a length of 27 cm., so that $v = 180$ c. c. From (5), properly applicable only to an ellipsoid, by setting $2a = 3$, $2c = 27$, we get $N = {\cdot}30$.

The capacity of the secondary is more difficult to deal with. In modern coils the greater part would appear to arise from the positive and negative potentials at the ends of the coil as opposed to the zero potential of the *primary* wire. The capacity between the primary and secondary wires, considered as poles of a condenser, can be calculated and in many cases determined experimentally. The axial dimension of the secondary of the coil above referred to is about 18 cm., and the external diameter of the primary wire is about 5 cm., making the area of each of the opposed surfaces 270 sq. cm. The interval between the primary and secondary wire is ·25 cm.; so that, taking the specific inductive capacity of the intervening layer at 3, we get for the capacity in electrostatic measure of the condenser so constituted

$$\frac{1}{4\pi} \times 3 \times \frac{270}{\cdot 25} = 258 \text{ cm.}$$ [2])

Only a fraction of this, however, is operative in the present case. On the supposition of a coil constructed in numerous sections, the potential in the middle will be zero, the same as that of the primary wire, and

[1]) The energy of the primary current without a core is here neglected.

[2]) Another coil by Apps, in which the insulation was sufficiently good to allow the application of electrostatic methods, was tested experimentally. The capacity between primary and secondary wires was thus found to be 120 cm., less than the half of that calculated for the first coil. But in this case an ebonite tube separated the two wires.

will increase numerically towards either end. The factor of reduction on this account will be $\int_{-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} x^2\, dx$, or $\frac{1}{12}$, so that we may take as the value of q in (6) about 22 cm., probably rather an underestimate. Calculating from these data, we get in (6)

$$V = 2600.$$

This is in electrostatic measure. The corresponding volts are $7{\cdot}9 \times 10^5$. If we reckon 33,000 volts to the cm., the sparklength will stand at 24 cm. The coil in question is supposed to be capable of an 8 or 10 cm. spark, and doubtless was capable when new. It is remarkable that the limit, fixed by the iron and secondary capacity alone, should exceed so moderately the actual capability of the coil.

The limiting formula (6). in which neither the value of the primary current nor the number of secondary windings appears, is arrived at by supposing the iron to be magnetically saturated. It illustrates, no doubt with much exaggeration, the disadvantage of too great a length. If a be given, while c varies, v and q are both proportional to c, so that $V \propto \sqrt{N}$. And $\sqrt{N} \propto c^{-1}$ nearly. In somewhat the same way the increase of effective capacity explains the comparative failure of attempts to increase spark-length by combining similar coils in series, in spite of the augmented energy at the moment of break [1]).

If the object be a rough estimate rather than a limit, a more practical formula will be obtained by substituting for $\mathfrak{J}$ in (6) its approximate value $\mathfrak{H}'/N$; so that

$$V = \mathfrak{H}' \sqrt{\left(\frac{v}{Nq}\right)}, \tag{7}$$

$\mathfrak{H}'$ denoting the external magnetizing force, due to the primary current. The actual magnetizing force, required to magnetize the soft iron, is here regarded as relatively negligible. According to (7) the spark-length is proportional, *cœteris paribus*, to the primary current; and it increases with the length of the coil, since N now occurs in the denominator. The application must not be pushed into the region where the iron becomes approximately saturated.

---

[1]) I am indebted to Mr. SWINTON for the details of some experiments in this direction made for Lord ARMSTRONG.

In the above discussion the capacity q of the secondary will probably be thought to play an unexpectedly important part, and the question may be raised whether it is really this capacity which limits the spark-length in actual coils. It is not difficult to prove by experiment that capacities of the order above estimated, applied to the secondary terminals, do in fact reduce the spark-length, though not, so far as I have seen, to the extent demanded by the law of $q^{-\frac{1}{2}}$. But we must remember that this law has been obtained on the assumptions, not to be fulfilled in practice, of absolute suddenness of break and of entire absence of eddy-currents in the iron. If under these conditions secondary capacity were also absent, it would seem that there could be no limit to the maximum potential developed. The experiments of Prof. J. J. THOMSON [1]) may be considered to show that even in extreme cases, such as the present, the iron, as a magnetic body, would not fail to respond.

As regards the eddy-currents, it may be well to consider a little further upon what their importance depends. If there were no secondary circuit, the magnetism of each wire of the iron core would be continued at the moment after break, supposed infinitely sudden, by a superficial eddy-current. A secondary circuit, closely intertwined with the primary, would transfer these eddy-currents to itself, and so continue for the first moment the magnetism of the core. But a little later, as the magnetism diminished, eddy-currents would tend to be formed, and their importance for our purpose depends upon their duration. If this be short, compared with the time-constants of the secondary circuit, their influence may be neglected. Otherwise the electromotive force of the falling magnetism lags, and acts to less advantage. The time-constant, viz., the time in which the current falls in the ratio $e:1$, for the principal eddy-current in a cylinder of radius R is given by

$$\tau = \frac{4\pi\mu CR^2}{(2{\cdot}404)^2}, \qquad (8)$$

where C represents the conductivity and μ the permeability.

If d be the thickness of a thin sheet having the same time-constant as the wire of radius R, it is easily shown in the same way that

$$d : R = \pi : 2{\cdot}404.$$

1) „Recent Researches," p. 323.

2) *Brit. Ass. Rep.* p. 446, 1882; Scientific Papers, II, p. 128.

If we take for iron in c. g. s. measure

$$C = 1/9611, \quad \mu = 500,$$

we get approximately

$$\tau = \tfrac{1}{10} R^2; \qquad (9)$$

so that for a wire of 1 mm. diameter $\tau = \frac{1}{4000}$ second. It may be doubted whether this would be small enough to prevent the eddy-currents reacting injuriously upon the secondary circuit.

We will now consider the third of the causes which impose a limit upon the secondary spark, viz. want of suddenness in the break, supposed for the present to be unprovided with a condenser. After the cessation of metallic contact the primary current is prolonged by the formation of a sort of arc, the duration of which depends among other things, such as the character of the metals, upon the magnitude of the current itself. If we again suppose the behaviour of the iron to be ideal, we may treat the secondary circuit as a simple vibrator, upon which acts a force (U) proportional to the rate of fall of the primary current. The equation of such a vibrator is, as usual,

$$\frac{d^2u}{dt^2} + \varkappa \frac{du}{dt} + n^2 u = U; \qquad (10)$$

and the solution corresponding to $u = 0$ (no charge), $du/dt = 0$ (no current), when $t = 0$, is [1])

$$u = \frac{1}{n'} \int_0^t e^{-\frac{1}{2}\varkappa(t-t')} \sin n'(t-t') \,.\, U\, dt' \qquad (11)$$

where

$$n' = \sqrt{(n^2 - \tfrac{1}{4}\varkappa^2)} \qquad (12)$$

The various elements of (11) represent in fact the effects at time t of the velocities $U\,dt'$ communicated $(t-t')$ earlier. In the present case we are to suppose that U is positive throughout, and that $\int U\,dt'$ is given.

The integral simplifies in the case of $\varkappa = 0$, that is of evanescent secondary resistance. We have then $n' = n$, and

$$u = \frac{1}{n} \int_0^t \sin n(t-t') \,.\, U\, dt' \qquad (13)$$

---

[1]) „Theory of Sound," vol. I, § 66.

It is easy to see that the integral, representing the potential at the secondary terminals, is a maximum when U is concentrated at some one time t', and t is such that

$$\sin n\,(t - t') = 1,$$

that is, when the break is absolutely sudden and the time considered is one quarter period later. If the break be not sudden, $\sin n\,(t - t')$ will depart from its maximum value during part of the range of integration, and the highest possible value of u will not be attained.

The theory is substantially the same if $\varkappa$ be finite. There is some value of $t - t')$ for which

$$e^{-\frac{1}{2}\varkappa(t-t')} \sin n'\,(t - t')$$

is a maximum; and the greatest value of u will be arrived at by concentrating U at some time t', and by so choosing t that $(t - t')$ has the value above defined. The conclusion is that if the primary current fall to zero from its maximum value without oscillation, the potential at the secondary terminals will be greatest when this fall is absolutely sudden, and that this greatest value begins to be sensibly departed from when the break occupies a time comparable with one of the time-constants of the secondary circuit. In the case of no resistance we have to deal merely with the time of secondary oscillation; but if the resistance is high, the other time-constant, N/S, may be the smaller (see equation (2)).

It is here that the character of the secondary coil, especially as regards the number of its windings, enters into the question. On the supposition of an absolutely sudden break, we arrived at the rather paradoxical conclusion that the limit of spark-length depended only upon the capacity of the secondary without regard to the number of windings—a number which could be changed in a high ratio without sensibly influencing the capacity. We see now, at any rate, that a reduction in the number of windings, and the accompanying diminution in the time of oscillation, would necessitate a greater and greater suddenness of break, if the full effect is to be retained.

We will now consider the action of the primary condenser, a question, the reader may be inclined to think, already too long postponed. For it is well known that in most actual coils the condenser is an

auxiliary of the utmost importance, increasing the spark-length 5 or 10 times, even when the break is made at pieces of platinum. And, although it has been customary to say, no doubt correctly, that the condenser acts by absorbing into itself the primary spark, and so increasing the suddenness of break, it is usual to attribute to it a further virtue, and not unnaturally when it is remembered that the effect may be not merely to stop, but actually to reverse, the primary current. If, however, the theory of the foregoing pages is correct, we shall be constrained to take a different view.

The action of the condenser, and especially the most advantageous capacity, has been studied experimentally by WALTER and by MIZUNO. That there must be a most advantageous capacity is evident beforehand, inasmuch as a very small capacity is continuous with no condenser at all, and a very large capacity is continuous with an uninterrupted flow of the primary current. It is more instructive that the former observer found the most advantageous capacity to vary with the manner of break (whether in air or under oil), and that the latter found a dependence upon the strength of the primary current, a larger current demanding a larger condenser.

When a condenser is employed it is important that it be connected as directly as possible with the points between wich the break is made to occur. A comparatively small electromagnet, included between one of the break-points and the associated condenser-terminal, suffices to diminish, or even to annul, the advantage which the use of the condenser otherwise presents [1]). The explanation is, of course, that the current in an electromagnet so situated tends to flow on across the break-gap, and so to establish an arc, with a force which the condenser is powerless to relieve.

Returning to the theoretical aspect of the question, and inquiring whether there is any reason for expecting a condenser to give an advantage as compared with an absolutely sudden cessation of the primary current, it is difficult to see ground for other than a negative answer. In the case of no magnetic leakage, somewhat closely approached, one would suppose, in practice, an instantaneous abolition of the primary current throws the *whole* available energy into the secondary circuit,

---

[1]) *Phil. Mag.* Vol. 2, p. 282, 1901.

and thus, doing all that is possible, allows no room for an improvement. Under such conditions a condenser can only do harm.

In the opposite extreme case of but a relatively small mutual induction between primary and secondary, it is indeed conceivable that the action of a condenser may be advantageous. The two currents would then be comparatively independent and, if the resistances were low, they might execute numerous oscillations. If the primary current were simply stopped, the effect in the secondary would be small; whereas, especially if there were synchronism, the vibrations of the primary current rendered possible by the condenser might cause an accumulation of effect in the secondary. The case would be that of „intermittent vibrations" [1]), such as may occur when a large tuning-fork is clamped in a vice. A vibration, started by a blow, in one prong gradually transfers itself to the other. But it is difficult to believe that anything of this sort occurs in an induction-coil as actually used.

I do not know how far the theoretical arguments here advanced will convince the reader that the use of a condenser in the primary circuit should offer no advantage as compared with a sufficiently sudden simple break; but I may confess that I should have hesitated to put them forward had I not obtained experimental confirmation of them. My earlier attempts in this direction were unsuccessful. A quick break was constructed in which a spring, bearing upwards against a stop, could be knocked away by a blow with a staff, or by a falling weight. Although the contacts were of platinum, but little advantage was gained in comparison with the ordinary platinum break of the coil. Thus in one set of experiments, where the coil was excited by a single Grove cell, a break made quickly by hand gave a spark about 8 mm. long. The use of a weight, hung by a cotton thread, and falling through about 12 feet when the thread was burned, increased the length only to $8\frac{1}{2}$ mm. This was without a condenser. When the condenser was applied, the spark-length was 14 mm., and it made no perceptible difference whether or not the falling weight was employed. Considering that the velocity of the weight at impact must have been about 30 feet per second and that its mass was large compared with that of the spring, these results were far from promising. With a stronger primary current the advan-

[1]) „Theory of Sound," vol. I. § 114.

tage gained from the condenser was much greater, and the utility of the quicker break, with or without condenser, seemed to be *nil.*

But, in spite of the failure of the quick break, one or two observations presented themselves which seemed worthy of being followed up. It was noticed that, with one Grove cell in the primary, the spark, although very inferior when no condenser at all was employed, was improved when the usual condenser (or large capacity) was replaced by a single sheet of coated glass (FRANKLIN's pane). And, what was perhaps more instructive still, when the already weak primary current was further reduced by the insertion of one or two ohms extra resistance, the spark-length (now very small) was *less* with than without the usual coil condenser. This observation was repeated, with like result, upon another coil (by APPS) and its associated condenser. At any rate in the case of very weak primary currents, the usual condenser did harm rather than good.

The view, suggested by the foregoing results, that while the ordinary break was quick enough in the case of weak currents to allow a condenser to be dispensed with, the superior arcing power of strong currents demanded a much more rapid break, encouraged further efforts. An attempt to secure suddenness by forcibly breaking with a jerk a length of rather thin copper wire, forming part of the primary circuit, failed entirely, as did also, perhaps for want of sufficiently powerful appliances, an attempt to *blow up* a portion of the primary circuit by electric discharge. Another method, however, at once allowed an advance to be secured. This consisted in cutting the primary circuit by a pistol-bullet; and it was found that this form of break without condenser was about as efficient as the usual platinum break with condenser, although the primary current was increased to that supplied by three or four Grove cells and the spark-length to 40 mm., that is, under about the ordinary conditions of working.

A further improvement was effected by cutting away about half of the bullet with the intention of raising its velocity. The following results were recorded with an APPS' coil excited by three Grove cells. The spark-gap being 50 mm., the usual platinum break and condenser were not able to send a spark across. Even with the somewhat more efficient break provided by a pot of mercury well drowned in oil and condenser, only about one break in fifteen succeeded. On the other hand, of three bullets fired so as to cut the primary wire (no condenser)

two succeeded; while for the failure of the third there was some explanation. The bullet without condenser was now distincly *superior* to the best ordinary break with condenser.

The next step was the substitution of a *rifle*-bullet, fired from a service rifle. Here again the bullets were reduced to about one-half, and after cutting the wire were received in a long box packed with wet sawdust. At 60 mm., while the mercury-under-oil break with condenser gave only feeble brush-discharges, good sparks were nearly uniformly obtained from the bullet working without a condenser. At 70 mm. the bullet without condenser was about upon a level with the mercury-under-oil break with condenser at 60 mm. As regards the strength of the primary current, if there was any difference, the advantage was upon the side of the ordinary break with condenser, inasmuch as in the case of the bullet the leads were longer and included about 8 cm. of finer copper wire where the bullet passed.

In the next set of experiments upon the same Apps' coil excited by three Groves, the bullet was used each time, and the comparison was between the effect with and without the usual coil condenser. At 55 mm. the bullet without condenser gave each time a fair or a good spark, while with the condenser there was nothing more than a feeble brush scarcely visible in a good light.

The single pane of coated glass was next substituted for the usual condenser of the coil, with the idea that possibly this might be useful although the larger capacity was deleterious. But no distinct difference was detected when the bullet was fired with this or without any condenser.

In the last set of experiments now recorded the primary current was raised, six Grove cells being employed partly in parallel, and the wire was cut each time by a rifle-bullet. At 90 mm no spark could be got when the coil condenser was in connexion; when it was disconnected, a spark, good or fair, was observed nearly every shot.

Altogether these experiments strongly support the view that the only use of a condenser, in conjunction with an ordinary break, is to quicken it by impeding the development of an arc, so that when a sufficient rapidity of break can be obtained by other means, the condenser is deleterious, operating in fact in the reverse direction, and prolonging the period of decay of the primary current. It is hoped that the establishment of this fact will inspire confidence in the theory, and perhaps

suggest improvements in the design of coils. The first requirement is evidently the existence of sufficient energy at break, and this implies a considerable mass of iron, well magnetized, and not forming a circuit too nearly closed. The full utilization of this energy is impeded by want of suddenness in the break, by eddy-currents in the iron, and (in respect of spark-length) by capacity in the secondary. It is to be presumed that in a well-designed coil these impediments should operate somewhat equally. It would be useless to subdivide the iron, or to reduce the secondary capacity, below certain limits, unless at the same time the break could be made more sudden. It would not be surprising if it were found that the tentative efforts of skilful instrument-makers have already led to a suitable compromise, at least in the case of coils of moderate size. The design of larger instruments may leave more to be accomplished.

SUR LES FERMENTS LACTIQUES DE L'INDUSTRIE

PAR

M. W. BEIJERINCK.

Il existe dans l'industrie un procédé appelé le procédé du levain lactique qui peut être considéré comme le point de départ et le fondement de l'industrie de levûre de boulanger. Le but de ce procédé est la production d'une fermentation lactique aussi pure que possible dans du moût ou dans des macérations brutes de farine. Dans le dernier cas on emploie un mélange de malt et de seigle, broyé ou moulu et traité d'une manière ingénieuse, pour y développer seulement un ferment lactique spécial. On se rend aisément compte des difficultés de ce procédé quand on considère que le travail se fait dans des milieux non stérilisés, ce qui est nécessaire pour la conservation de l'amylase et des corps albumineux non coagulés, et que presque toutes les espèces microbiennes du sol se rencontrent sur les particules de farine. Il s'agit donc ici d'un „expériment" gigantesque d'accumulation d'une seule espèce de microbe, d'un expériment qui se répète continuellement dans des centaines d'usines, réparties dans tous les pays et d'un intérêt tout particulier pour les microbiologistes. Dans les pages suivantes les principaux phénomènes vitaux du ferment actif de ce procédé seront considérés de plus près. Pour la clarté il sera nécessaire d'aborder plusieurs questions regardant la fermentation lactique en général et de donner un court aperçu de la question des espèces chez les microbes provocateurs de cette fermentation. C'est avec le dernier point que je commencerai.

1. *Les Lactococcus et les Lactobacillus.*

Un assez grand nombre d'espèces de bactéries produisent en présence de sucre dans leur milieu de culture, plus ou moins d'acide lactique.

Relativement peu nombreux est pourtant les ferments lactiques actifs, c'est-à-dire les formes qui produisent tant d'acide qu'elles en deviennent utiles ou nuisibles à l'industrie, notamment à quelques industries agricoles [1]). Les pages suivantes se rapportent exclusivement au dit groupe; toutes les espèces qui, d'après nos connaissances actuelles ne semblent produire l'acide lactique qu'en petite quantité, restent ici hors de considération. Donc, les espèces mentionnées par M. Kayser [2]), M. G. Tate [3]), M. Péré [4]), M. Aderhold [5]) et d'autres ne seront pas discutées ici.

Les ferments actifs appartiennent à deux genres naturels, *Lactobacillus* et *Lactococcus*, qui se distinguent nettement aussi bien par la forme que par leurs qualités physiologiques et qui, d'après ma conception, sont certainement des genres phylogénétiques et non point des „genres physiologiques", comme par exemple *Photobacter*, ou simplement morphologiques comme les „genres" *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Micrococcus*, etc. qui tous contiennent des formes bien éloignées dans le système naturel.

Le genre *Lactococcus* comprend les micrococques, les diplocoques et les streptocoques qui provoquent, à des températures au-dessous de 30° C., la fermentation lactique du lait; ce sont eux qui produisent ordinairement l'acide lactique dextrogyre. Les formes les plus connues sont le ferment lactique commun de la crême aigrie, *Lactococcus lactis* [6]), une espèce très polymorphe, qui comprend nombre de variétés bien difficiles à distinguer et qui se laisse isoler le plus facilement du lait de beurre. A présent, des cultures pures de cette espèce, tant à l'état sec que humide, se rencontrent dans le commerce sous le nom hollandais de

---

[1]) A comparer A. Mayer, Studien über die Milchsäuregärung, Zeitschrift für Spiritusindustrie, Bd. 14, pag. 183, 24 Juni 1891.

[2]) Kayser, Etudes sur les ferments lactiques. Annales de l'Institut Pasteur, T. 8, p. 737, 1894. Il est très difficile de reconnaître les espèces de cette étude, et je doute même si parmi les 15 espèces décrites il y ait un seul „ferment lactique actif" dans le sens que je donne à ce terme.

[3]) The Fermentation of Dextrose, Rhamnose and Mannitol, by a Laevolactic ferment. Journal of the Chemical Society. Vol. 63, pag. 1263, 1893.

[4]) Formation des acides lactiques isomères. Annales de l'Inst. Pasteur, T. 7, page 737, 1893.

[5]) Untersuchungen über das Einsäuern von Früchten und Gemüsen. Landwirthschaftl. Jahrbücher 1899, pag. 69.

[6]) *Bacterium lactis acidi* de M. G. Leichmann, Ueber die freiwillige Säuerung der Milch. Centralbl. f. Bacteriologie, 2te Abth. Bd. 2, pag. 777, 1896.

„zuurwekkers" (producteurs d'acide). Une deuxième espèce importante du même genre est le *Lactococcus hollandiae* WEIGMANN, le ferment mucipare du petit lait filant. Elle produit seulement très peu d'acide, et on s'en sert en Hollande pour combattre les maladies du fromage et en Norvège on le cultive en du lait pour en préparer un aliment populaire.

Au genre *Lactobacillus* doivent être rapportés les ferments lactiques actifs de forme bacillaire qui produisent l'acide actif lévogyre et qui se rapprochent du genre *Aérobacter* dont j'ai donné la diagnose en 1900 [1]). Pourtant *Lactobacillus* se distingue de ce genre en ce que la production d'hydrogène, caractère important pour le diagnostic d'*Aérobacter*, y manque absolument, ainsi que dans tous les autres ferments lactiques actifs.

C'est surtout ce groupe qui joue un grand rôle dans la nature comme dans l'économie. Ce sont les *Lactobacillus* qui provoquent, à des températures au-dessus de 30° C., une acidification très intensive du lait, recherchée dans plusieurs boissons qui en sont dérivées chez les peuples primitifs et nomades. Telles sont le Kéfyr du Caucase, le Koumys de l'Asie centrale et le Matzoon de l'Arménie. Quoique dans toutes ces préparations l'acidification soit inaugurée par les *Lactococcus*, la majeure quantité de l'acide lactique est produite par des *Lactobacillus*. L'acide lactique qui se trouve dans ces boissons est donc généralement, comme on pouvait prévoir, un mélange des acides dextro- et lévogyres, le dernier en prépondérance. Plus rarement on n'y rencontre que le produit des *Lactobacillus*, c. a. d. l'acide lactique lévogyre seul. Ce sont en outre des *Lactobacillus* qui produisent l'acide dans le fourrage vert ensilé pour le bétail, — qui conduisent la maturation du fromage dans la bonne direction, — qui provoquent l'acidification du choux-blanc salé de nos caves, — qui remplissent chez les petits enfants, pendant la période de la lactation, tout le tractus intestinal et dont se composent leurs faeces dites de couleur vitelline [2]). Ce sont eux aussi qui ont servi jadis à M. BENSCH et à d'autres expérimenteurs pour la production de l'acide lactique [3]). Mais la signification la plus importante

---

[1]) Aufstellung der Gattung *Aérobacter*, Centralbl. für Bacteriologie 2te Abth. Bd. 6, pag. 198, 1900.

[2]) Zu vergl. A. RONDELLA, Ueber die acidophilen Bacillen im Säuglingsstuhle. Centralb. f. Bacteriologie Abt. 1, Bd. 29, pag. 717, 1901.

[3]) A. BENSCH, Ueber die Darstellung der Milchsaüre und Buttersaüre. Ann. d. Chemie und Pharmacie Bd. 61, pag. 174, 1847.

des *Lactobacillus* est l'emploi qu'on en fait dans l'industrie des levûres. Il s'agit ici des microbes du levain lactique dont j'ai déjà parlé dans le mot introductoire et qui seront traités amplement après. Mais avant d'en aborder la physiologie je dois encore indiquer une signification tout autre que peuvent avoir les *Lactobacillus*, dont certaines formes causent des corruptions bien redoutées dans les matières contenant des carbohydrates.

C'est ainsi que la plus fâcheuse maladie de la bière, la maladie de „la bière tournée", est causée par plusieurs espèces de *Lactobacillus* [1]). Il en est de même de la levûre de boulanger, dont les plus redoutables ennemis, — causes première de sa corruption, — se trouvent parmi les formes de ce genre. Ce fait est assez surprenant si l'on considère que c'est le levain lactique, complètement rempli de *Lactobacillus*, qui forme le fondement nécessaire de la culture industrielle de la levûre. Mais tous ces ferments de „corruption acide" se distinguent du ferment du levain lactique en ce qu'ils peuvent se développer à des températures au-dessous même de 25° C., tandisque le dernier a sa température minimum de croissance au-dessus de 25° C.

La question des espèces dans le genre *Lactobacillus* présente nombre de difficultés; la littérature en donne à peine le premier début [2]). Surtout quand on a étudié longuement ce groupe on se trouve dans un véritable chaos de formes peu différenciées mais toutes plus ou moins héréditairement constantes. Pourtant, j'ai la conviction que cette situation scientifique n'est qu'une période de transition, et que la grande sensibilité des qualités héréditaires de ces ferments envers les influences extérieures bien définies, qui seront démontrées plus amplement dans les § § 7 et 8, donnera des éclaircissements multiples sur l'origine des formes, et peut-être sur les causes intimes de la variabilité en général.

---

[1]) Il y a pourtant des cas, par exemple chez certaines bières belges comme le lambic et le faro, ainsi que dans le Weiszbier du nord de l'Allemagne, où l'acidification par les *Lactobacillus* est indispensable pour le commerce et est produite artificiellement. Le „GUINNESS' Stout" de Dublin nous montre un fait encore plus étonnant: à Dublin cette bière ne peut être vendue que fraîche, tandisqu'à Londres elle ne se vend que tout à fait acidifiée et corrompue par des *Lactobacillus*.

[2]) Pendant la correction de cette étude pour la presse vient de paraître: W. HENNEBERG. Zur Kenntniss der Milchsäurebacterien der Brennereimaische, der Milch und des Bieres, Wochenschrift für Brauerei, 1901, N°. 30.

La pratique de la science nous oblige partout à classifier; dans ce cas aussi je suis dans la nécessité de coordonner les formes dans un certain nombre de types dont l'étendue correspond environ à la conception ordinaire d'espèce. Voici quelques-unes des plus importantes.

Passant sous silence pour le moment les *L. fermentum* et *L. delbrücki*, producteurs du levain lactique, nous rencontrons en premier lieu le *Lactobacillus caucasicus*, dont les zooglées sont bien connues sous le nom de grains de Kéfyr [1]). D'abord je croyais que le Kéfyr devrait nécessairement contenir aussi une certaine espèce de levûre, le *Saccharomyces Kéfyr*, mais des recherches ultérieures ont démontré que le *Lactobacillus caucasicus* seul peut produire lentement, à des températures basses, sur du petit lait gélatinisé de petits „grains de Kéfyr" solides et cartilagineux, ressemblant parfaitement, sauf leur petitesse, aux grains du commerce, et qui sont exempts de toute infection étrangère, d'où il s'ensuit que les autres symbiontes qu'on trouve plus ou moins généralement dans les grains ne sont que des habitants accidentaux [2]). Mais la variabilité du *L. caucasicus* est excessive. Les petits grains des cultures se décomposent lors du transport en de petites colonies molles ramifiées ou non ramifiées, de couleur blanche ou jaune et parfois visqueuses, mais toutes très différentes du souche original; toutefois, ces dernières qualités, et spécialement la viscosité, sont très inconstantes.

Le *L. caucasicus* se trouve toujours en petit nombre dans le levain lactique de la fabrique néerlandaise de levûre et d'alcool à Delft et en peut être porté en culture pure par des transports réitérés dans du moût liquide à 37° C. ou au-dessous de 37° C. Déjà après le quatrième transport j'ai trouvé, en certains cas, le *L. caucasicus*, qui avait transplanté les vraies bactéries du levain, c. à. d. les *L. delbrücki* et *L. fermentum*, tout seul. Cultivé de cette manière le *L. caucasicus* produit, sur du moût gélatinisé, à 23° C., de petites colonies blanches, formées de bacilles droits, assez courts. La culture à 23° C. sur du moût gélatinisé est aussi la meilleure méthode pour obtenir l'espece en culture pure directe du levain lactique, les ferments propres du levain, les *L. delbrücki* et *L. fermentum*, ne pouvant se développer à cette température. Hors les *L. fermentum* et *L. delbrücki* qui ne fermentent pas le

[1]) A comparer mon article: Sur le Kéfyr, Ces Archives T. 23 pag. 428, 1891.

[2]) M. Freudenreich a abouti à la même conclusion (Centralb. f. Bactériol. 2e Abt. Bd. 3, pag. 47, 1897).

lactose, le *L. caucasicus* qui produit l'acide lactique aussi bien du maltose que du lactose, est la seule espèce du genre avec laquelle on puisse préparer un levain lactique à acidité suffisante. Toutefois l'emploi de ce bacillus me semble dangereux pour l'industrie de levûre car il peut vivre et se multiplier dans la fermentation alcoolique principale au-dessous de 25° C., ainsi que dans la levûre de boulanger elle-même dont il est un agent actif de corruption et où il se trouve assez généralement répandu. Pour l'isoler de la levûre de boulanger on peut cultiver celle-ci dans du moût à 40° C. Cette température est trop haute pour la levûre elle-même; il n'y a que les ferments lactiques (et une levûre sauvage, le *Saccharomyces fragrans*) qui puissent se développer dans ces circonstances et dans ce cas le *L. caucasicus* peut être isolé sur des plaques de moût gélatinisé. Encore peut-on éloigner de ces cultures le *S. fragrans* par la „lactisation'' dont il sera question dans § 3 et qui laisse seul les *Lactobacillus* vivants.

Dans les dernières années il se trouve dans le commerce une culture d'un *Lactobacillus* recommandé pour en préparer le levain dans les distilleries. C'est le *L. acidificans longissimus* de M. Lafar [1]). Dans un échantillon qu'on me présenta, je trouvai une forme du *L. caucasicus.* Pour compléter les observations sur la distribution de cette espèce je dois faire mention de l'apparition régulière d'une de ses variétés dans le fromage hollandais, où elle cause, en symbiose avec le *Lactococcus lactis,* l'acidité importante de ce produit, laquelle est de 15 à 20 cM^3 d'acide normal sur 100 grs. de fromage.

Une espèce très voisine du *L. caucasicus,* connue depuis plusieurs années dans mon laboratoire sous le nom de *L. longus,* est obtenue par l'expériment suivant. Quand on laisse le lait frais et bien aéré pendant deux ou plusieurs jours à des températures de 25° à 33° C., il s'acidifie par l'acide lactique dextrogyre produit par le *Lactococcus lactis* jusqu'à 8 ou 10 cM^3 mesuré en acide normal par 100 cM^3 du lait. Si l'on place ce lait aigri dans l'étuve à 37°, ou même à 40° C., il se forme une nouvelle quantité d'acide lactique, maintenant lévogyre, par un *Lactobacillus,* le *L. longus*, qui se distingue facilement du *L. caucasicus* par l'absence complète de la faculté de produire l'acide lactique du maltose.

D'autres espèces sont obtenues de la manière suivante. Si l'on expose

---

[1]) Technische Mycologie Bd. I. p. 223, Jena 1897.

la levûre de boulanger à la corruption spontanée en la plaçant dans l'air humide à 30° C., et l'ensemence après trois ou quatre jours sur du moût gélatinisé, il se développe, outre le *L. caucasicus,* deux autres espèces assez caractéristiques, nommées dans mon laboratoire *L. fragilis* et *L. conglomeratus.* La première est aisément reconnue par la grande différence de largeur dans les fragiles bacilles de la même colonie, tandisque les colonies de l'autre sont composées de fils et de bacilles si merveilleusement contournés et tortillés qu'on peut à peine se convaincre que ce sont réellement des bactéries [1]). On peut retrouver ces mêmes et encore d'autres espèces dans la vinasse spontanément acidifiée.

Pour le reste il serait inutile de multiplier davantage ces exemples de formes peu connues sans des descriptions très minutieuses.

2. *Caractères généraux des ferments lactiques actifs.*

Avant de terminer l'aperçu cursoire des plus importants ferments lactiques actifs, il me faut signaler quelques caractères généraux par lesquels toutes les espèces se distinguent des autres microbes et qui rendent facile la recognition de leurs colonies même au milieu d'innombrables colonies d'autres espèces.

En premier lieu on les reconnaît, sauf à la haute acidité produite dans tous les milieux nourriciers sucrés et à l'absence complète de mobilité, à la petitesse de leurs colonies sur un substratum solide, même dans des conditions les plus avantageuses de nutrition. Pourtant, comme il y a nombre de microbes qui restent chétifs sur des substrata gelatinisés cet indice seul ne suffit pas à la recognition. Mais les ferments lactiques actifs deviennent tout à coup visibles, parmi les mélanges les plus compliqués, par l'application du peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse de 3% ou plus. Ce corps possède la qualité remarquable de rester inaltéré au contact de tous les ferments lactiques actifs tandisqu'il se transforme presque subitement en eau et en oxygène libre par le contact avec tous les autres corps vivants ou bien avec les parties de ces corps, soit vivants, soit nécrobiotiques, [2])

---

[1]) A ce que je crois ce sont des variants du *L. caucasicus*, le mot „variant" pris dans le sens que j'y ai attaché dans ces Archives 2me Série. T. 6, pag. 5, 1901. Pourtant, comme je n'ai pas vu directement la transition, je dois, pour le moment, les considérer comme des espèces particulières.

[2]) J'appelle „nécrobiose" de la cellule la mort du protoplasma, les enzymes restant actifs. A comparer mon travail: Further researches on the Formation of Indigo from the Woad. Proceedings Acad. of Sciences Amsterdam, 30 June 1900, pag. 114.

n'importe la classe du système naturel à laquelle ils appartiennent. La manipulation de cette réaction est tout à fait simple: la culture se fait sur une plaque solide et quand toutes les colonies sont devenues bien visibles, on dépose une goutte de peroxyde d'hydrogène sur les colonies qu'on veut déterminer. Sauf dans le cas où ces colonies sont des ferments lactiques et où la goutte reste translucide, il se forme après quelques secondes des bulles d'oxygène visibles à l'oeil nu.

La mort ne suivant que très lentement par le contact avec le peroxyde on a tout le temps d'enlever les colonies inertes de la plaque pour des cultures prochaines. Cette réaction se prête très bien à la démonstration si l'on verse une quantité suffisante du peroxyde sur la surface entière d'une plaque contenant des colonies de ferment lactique parmi d'autres espèces. J'ai découvert cette réaction en 1893 [1]). Plus tard Mr. LOEW a donné le nom de „catalase" au principe inconnu dont depend la décomposition du peroxyde [2]). Par des recherches ultérieures j'ai trouvé que seulement quelques variétés de bactéries acétiques peuvent rendre la réaction douteuse pendant quelques minutes, ces varietés ne possédant qu' un faible pouvoir de décomposition [3]). Mais avec un peu de patience on verra qu'aussi tous les *Acetobacter* produisent à la fin des bulles de gaz. Dans la nomenclature de M. LOEW les ferments lactiques actifs seraient donc les seuls êtres vivants à qui manque la catalase.

Une réaction importante, apparemment commune à tous les ferments lactiques actifs, mais par l'intensité de laquelle les *Lactobacillus* se distinguent des *Lactococcus*, est la production de mannite du lévulose [4]). Si l'on cultive le *Lactobacillus fermentum*, que jai étudié spécialement dans cette direction, dans de l'eau de levûre à 10% de lévulose et à 37° C. on trouvera après trois jours une acidité de c. a. 14 cM^3 d'acide normal pour 100 cM^3, si l'on évapore alors jusqu'à consistance sirupeuse

---

[1]) Naturwissenschaftliche Rundschau Bd. 8, p. 671, 1893.

[2]) Catalase, a new Enzyme of general occurrence, Washington Report of the U. S. Department of Agriculture 1901, pg. 47.

[3]) Il n'est pas douteux que dans la classification naturelle les ferments lactiques et acétiques ne soient très voisins. J'en connais une espèce intermédiaire produisant les acides lactique et acétique du sucre en égales quantités, et qui se trouve dans les tanneries de cuir à écorce de chêne. Cette espèce décompose le peroxyde d'hydrogène assez facilement.

[4]) GAYON et DUBOURG, Sur les vins mannités, Ann. de l'Inst. Pasteur, T. 8, pag. 108, 1894. Sur la Fermentation mannitique. Ibid. T. 15, pag. 527, 1901.

on voit après un ou deux jours toute la masse du sucre non acidifié cristallisée en mannite. Chez le glucose, le maltose et le galactose la partie non acidifiée est retrouvée inaltérée. Le saccharose produit du mannite en assez grande quantité parceque l'acide lactique provoque l'inversion d'une partie de ce sucre produisant du lévulose.

Les *Lactococcus* donnent dans les mêmes circonstances de culture une beaucoup plus petite quantité de mannite, transformant, comme dans le cas précédent, le lévulose seul.

Un autre caractère marquant de nos microbes c'est qu' il n' y a que les peptones qui puissent leur servir de source d'azote, les peptones animales avec quelque difficulté, les végétales plus facilement. Ils n'ont pas le moindre pouvoir peptonisant envers les corps protéiques, en conséquent aucun d'eux ne peut liquéfier les plaques de gélatine. Enfin la croissance de nos ferments est seulement possible quand il y a des carbohydrates dans l'aliment; on chercherait donc en vain ces microbes sur les plaques de bouillon gélatinisé sans autre addition, n'importe l'ensemencement des plaques.

Il me faut encore envisager ici une autre question de quelque importance. La fermentation lactique dépend elle directement de la vie, ou peut-on démontrer la présence d'un enzyme qui transforme les carbohydrates en acide lactique?

Afin de trouver la solution de ce problème j'ai cultivé à 37° C. le *L. caucasicus* déjà mentionné, en grande quantité sur la surface d'une plaque de moût solidifié au moyen de gélose, j'enlevai les minces colonies avec une spatule de platine et de cette manière je recueillis un assez grand nombre de bactéries vivantes. Je les mis ensuite dans une boîte de verre, à côté d'un verre de montre avec du chloroforme; je les y laissai pendant une heure pour les tuer, prenant pour indice de la mort l'impossibilité de croissance dans les meilleurs milieux de culture connus [1]). Puis je mis les cadavres du *Lactobacillus* dans des solutions de divers sucres, et aussi dans du moût à des températures convenables. Comme je n'ai pu apercevoir dans ce cas aucune altération dans la réaction avec le tournesol, je dois conclure que la fermentation lactique ne dépend nullement de la présence d'un enzyme mais doit être rangée parmi les procès catabo-

---

[1]) Je sais très bien que cet indice est sujet à critique et que l'impossibilité de croître ne serait jamais considérée comme une preuve décisive de la mort pour les organismes supérieurs adultes. Cependant pour les microbes il n'existe pas d'autre réactif général démontrant l'existence de la vie hors la multiplication.

liques, c. a. d. parmi les décompositions sous l'influence directe du protoplasme vivant, dont j'ai décrit quelques exemples ailleurs [1]).

3. *Le levain lactique de l'industrie.*

Le levain lactique de l'industrie est préparè selon diverses manières, correspondant aux divers systèmes suivis dans la fabrication de la levûre de boulanger. Les plus importants parmi ces systèmes sont la préparation de la levûre dite „de Vienne" et de la levûre dite „à air."

Avant de décrire la fabrication du levain il ne sera peut être pas superflu de tracer en grandes lignes les principes généraux des dites industries. L'une et l'autre consistent essentiellement en deux fermentations alcooliques successives, la „profermentation" et la „fermentation principale", dont la première produit la levûre semence pour la seconde. La profermentation s'accomplit dans le levain lactique qu'on mélange avec une certaine quantité de levûre de commerce qui s'y multiplie énergiquement. Le produit de la profermentation, le „levain alcoolique", est donc la levûre semence des grandes cuves à fermentation principale, d'où l'on tire la levûre et l'alcool pour le commerce.

Dans la méthode viennnoise la fermentation lactique et les deux fermentations alcooliques s'accomplissent au milieu des particules de farine de malt, de mais ou de seigle, ce qui nécessite la séparation subséquente de la levûre par tamisation. Dans ce procédé le levain lactique est donc une masse consistante qui doit être diluée avec de l'eau ou de la vinasse pour acquérir la fluidité nécessaitre à la fermentation alcoolique.

Chez la fabrication de la levûre à air au contraire, tout le travail a lieu dans du moût clair, préparé par filtration préalable, comme dans les brasseries de bière. Le levain lactique dans ce cas est donc du moût complètement liquide, acidifié par les ferments lactiques, et c'est dans ce liquide acide que s'accomplit la profermentation dont le produit est un „levain alcoolique" liquide. La fermentation principale est induite par moyen de ce levain dans du moût liquide et filtré aussi. C'est enfin par sédimentation et filtration qu'on récolte la levûre.

Les ferments actifs étant les mêmes dans les levains liquides et semi-liquides des deux méthodes, il suffira de décrire mes recherches sur le levain

---

[1]) Ces Archives. Sér. II, T. 3, pag. 338, 1900.

lactique utilisé dans le système viennois, que j'ai étudié minutieusement.

On prépare ce levain de la manière suivante.[1]) Environ deux parties de farine de malt sec et une partie de farine de seigle sont mélangées intimement avec la plus petite quantité possible d'eau très chaude qui peut conduire à la temperature finale de 63° C. du mélange. On obtient ainsi une masse homogène, sans grumeaux, de consistance demi-fluide, mais trop épaisse pour contracter des courants par différences de chaleurs.

La température de 63° C. est préconisée la meilleure pour la saccharification de l'amidon par l'amylase. L'infection avec le ferment lactique se fait dans la matière chaude au moyen d'une petite quantité d'un levain lactique antérieur. On laisse ensuite la pâte refroidir lentement et très paisiblement, toute secousse des cuves contenant le levain étant nuisible par la „rupture'' et le „coulement" des colonies du ferment lactique qui se forment partout mais doivent rester intactes dans un bon levain. Toute la masse se refroidit dans trois jours de 63° C. à 37° ou 40° C., degré de chaleur tout près de l'optimum pour le développement du ferment (41° C.), ce qui prouve que l'acide se forme exclusivement au-dessus de cet optimum. On trouve à la fin une acidité variant entre 12 et 18 cM^3 d'alcali normal exigé pour la neutralisation de 100 cM^3 de levain. Cela n'est pas du tout le maximum d'acide qui puisse se former dans la masse. Si par exemple on abaisse la température au commencement il est possible d'obtenir une acidité même de 25 cM^3. Mais ce n'est pas cette haute acidité que cherche l'industrie [2]).

En déterminant la densité d'un levain après l'avoir dilué et filtré, on la trouve, tant avant que après l'acidification, d'environ 24° du saccharomètre de Balling. Mais à la fin de la profermentation qui s'accomplit dans le levain acide après l'infection avec la levûre alcoolique elle sera abaissée à 12°B., d'où l'on voit que le premier développement de la levûre s'accomplit en des circonstances d'alimentation et d'acidité tout à fait extraordinaires.

L'image microscopique du levain acide se distingue toujours par une grande conformité et ferait croire qu'il ne s'y trouve qu'une seule variété de bactéries. Ce sont des bacilles de 1,5 μ de largeur et d'une lon-

---

[1]) Pour plus de détails je renvoie au travail de M. J. Effront, Etude sur le levain lactique. Annales de l'Institut Pasteur, T. 10, pag. 525, 1895.

[2]) Quand dans la suite je ferai mention d'acidité j'en indiquerai toujours la proportion de la même manière. Une acidité de 10 cM^3 signifie donc la présence de 0,9 % d'acide lactique; de 11,1 cM^3 la présence de 1 % d'acide, etc.

gueur assez variée. Tous les bacilles vivants sont transparents et homogènes; mais après la mort des granulations apparaissent ressemblant à celles qu'on remarque chez l'*Aérobacter coli.* La grande conformité microscopique n'existe qu'en apparence, car l'analyse bactériologique montre que le levain contient un très grand nombre de variétés de ferments lactiques qui toutes sont plus ou moins héréditairement constantes lors de la multiplication.

Aussi on se tromperait bien en croyant que le levain lactique industriel est un produit de grande égalité. Prenant pour mesure les titres en acidité obtenus dans les mêmes temps, par exemple en trois jours, on trouve dans la pratique des divergences considérables. Ces divergences ne sauraient être expliquées par les différences de composition des farines, mais elles sont intimement liées avec la condition bactériologique du levain. Ainsi on peut rencontrer dans les levains lactiques de l'industrie en pâtes des titres en acide variant entre 15 et 25 cM^3 d'acide normal pour 100 cM^3 de levain, les conditions de fabrication étant parfaitement égales. Ces différences se répètent, et même s'agrandissent par l'inoculation au laboratoire de très petites quantités de ces levains dans du moût frais liquide, ou dans des pâtes de farine, ce qui sera démontré dans § 4.

Les ferments lactiques ne produisent jamais de spores; c'est pourquoi les moûts ou pâtes de farine bouillies ne contractent la fermentation lactique que par une infection de dehors. Mais l'étude de la distribution de ces ferments a démontré que les formes actives caractéristiques pour le levain ne se rencontrent dans la nature que très rarement, et que seul dans les distilleries elles sont fréquentes. Ce sont donc, pour ainsi dire, des plantes cultivées qui prolongent leur existence dans des conditions exceptionnelles, et il est certain que les farines brutes ne les contiennent pas ou dans un nombre extrêmement restreint. L'expérience des praticiens est en accord avec cette observation, car ils savent que dans une distillerie ou dans une fabrique de levûre nouvellement installée il est impossible de faire un bon levain de malt sans infection par un levain préalable. Aussi dans les laboratoires on ne voit jamais apparaître une fermentation lactique sans infection artificielle. Tout au contraire, plusieurs autres fermentations dont les germes sont répandus partout, particulièrement les fermentations butyrique, lacto-acétique et à *Aërobacter,* se déclarent spontanément dans les moûts et les pâtes de farine sous diverses circonstances.

Mr. EFFRONT, qui a discuté (l. c.) habilement les différentes théories du levain, est venu à la conclusion que le but principal en est de porter la levûre, au moyen de la concentration élevée des aliments et de l'acidité pendant la profermentation, à un état de grande activité lors de sa transmission dans les cuves de la fermentation principale. Quoique en principe, j'accepte cette manière de voir, il me semble que Mr. EFFRONT n'a pas suffisamment reconnu l'action vraiment remarquable du levain sur toutes les fermentations nuisibles susdites. C'est un fait acquis, — point de départ pour un expériment de laboratoire recommandable, — que toutes ces fermentations, aussi bien dans le moût liquide que dans les pâtes de farine brutes ou saccharifiées, ne se déclarent pas lors de la présence d'un assez grand nombre de germes du ferment du levain lactique ou du *Lactobacillus caucasicus* [1]). L'explication se trouve dans la grande intensité avec laquelle les deux dits ferments transforment le sucre en acide lactique, nuisible aux germes des fermentations étrangères.

Encore une autre circonstance biologique réalisée dans un bon levain en augmente la grande valeur pour l'industrie. C'est le fait que la méthode du levain élimine d'une manière assez complète de la levûre de boulanger, produit d'après le système viennois [2]), les *Lactobacillus* de corruption, c. a. d. les *L. caucasicus*, *fragilis* et *conglomeratus* et peut être d'autres espèces [3]). La biologie de tous ces microbes étant très imparfaitement connue, l'industriel pourrait seulement être guidé par des tentatives multiples de pure empirie pour les combattre. Au laboratoire il n'est pas possible de reproduire exactement les manipulations de l'industrie, et c'est pourquoi l'explication du fait est encore incertaine. En effet dans mes propres tentatives avec un mélange des *L. caucasicus* et *fermentum* j'ai en vain cherché des conditions de culture qui éliminassent totalement la première espèce, tandisque

---

[1]) Les autres *Lactobacillus* et les *Lactococcus* ne possèdent pas ou seulement a un moindre degré le pouvoir d'empêcher les fermentations étrangères.

[2]) Chez la levûre à air les conditions ne sont par les mêmes, parceque les germes de corruption n'y sont pas identiques à ceux de la levûre viennoise.

[3]) Au moins dans les usines où cette méthode se trouve dans sa perfection. Dans les petites fabriques, par exemple à Schiedam, il n'y a pas question de cette perfection, et il est bien connu que la levûre fabriquée là est plus susceptible de corruption que celle des grandes installations. Les méthodes microbiologiques démontrent que les germes de corruption sont dans ce cas les *Lactobacillus caucasicus*, *fragilis* et *conglomeratus*.

dans l'industrie c'est toujours le *L. fermentum* qui remporte la victoire décisive.

Pour bien comprendre l'utilité du levain dans la purification de la levûre il faut encore fixer l'attention sur l'anaérobiose presque complète de la cellule pendant la profermentation, d'où il résulte que les germes purement aréobies, présents dans la levûre semence, c'est à dire les bactéries acétifiantes, les *Mycoderma* et les moisissures ne peuvent se multiplier, tandisque chaque cellule de la levûre elle-même produit moyennement trois descendants. Le nombre des nouvelles générations pendant la fermentation principale est seulement deux, et cela pendant une aération beaucoup plus abondante. La comparaison de ces nombres de multiplication peut servir à éclaircir la grande influence de l'état de nutrition de la cellule dans le levain sur le rendement final.

Je ne saurais finir cet aperçu de la signification du levain, sans parler de la fermentation alcoolique spontanée qui se produit presque toujours dans les pâtes de farine acidulées et exposées à des températures entre 28° et 37° C. Bien loin d'entraver cette fermentation dans la masse non acidulée les ferments lactiques la favorisent au plus haut degré par la génération d'acide, ainsi produisant un véritable „levain alcoolique spontané" [1]). On peut tirer de ce levain plusieurs espèces de „levûres sauvages", la surface aérée du mélange se couvrant de *Mucor*, spécialement de *M. racemosus*. Mais il va sans dire que la fermentation alcoolique considérée ici, quoique sous l'influence de levûres étrangères, a peu de signification pour l'industrie qui prépare son levain alcoolique par l'ensemencement du levain lactique avec la levûre de boulanger, elle-même toujours riche en levûres sauvages. Aussi il faut considérer que le levain lactique est préparé entre les températures de 63° et de 40° C., ce qui exclut presque complètement la reproduction des levûres alcooliques et tue même la levûre de boulanger, tandisque le *Saccharomyces fragrans*, qui reste vivant seulement dans la surface du levain et auquel je reviendrai tout à l'heure, n'est aucunement nuisible.

Abstraction faite de l'alimentation de la cellule levûre, nos observations sur la signification du levain lactique et du levain alcoolique qui en résulte par la profermentation, se résument ainsi:

Par l'anaérobiose dans le levain pendant la profermentation la levûre

---

[1]) En Hollandais „zuurdeeg".

alcoolique est purifiée de la plupart des germes aérobies de corruption.

Aussi les plus redoutables ferments de „corruption acide" de la levûre, les *Lactobacillus caucasicus*, *fragilis* et *conglomeratus* sont éliminés de la levûre par l'usage d'un bon levain.

Les ferments lactiques propres au levain sont, par un bon travail au-dessus de leur température optimum, mis dans un état presque parfaitement inoffensif pour la levûre.

Dans les moûts liquides et les pâtes de farine la présence du *Lactobacillus fermentum* rend impossible la fermentation butyrique et les autres fermentations anaérobies étrangères.

4. *Expériments d'infection au laboratoire avec le levain lactique.*

Le levain brut employé dans les expériments que je vais décrire, contient souvent des levûres alcooliques et particulièrement une espèce „sauvage" qui ne fait pas fermenter le maltose, mais bien le saccharose, et qui est aussi très commune dans toutes les levûres hollandaises. Je l'appelle *Saccharomyces fragrans* puisque lors de sa croissance en présence de glucose elle dégage un peu d'acétate d'éthyle. Elle mérite quelque attention à cause de sa grande vitalité et de son très haut maximum de croissance, trouvé un peu au-dessus de 41° C. Pourtant j'ai réussi à tuer cette levûre, sans dédommager les *Lactobacillus*, en chauffant les levains employés pour les expériments d'infection, pendant un quart d'heure à 65° C. On peut se servir d'une chaleur plus forte encore, les *Lactobacillus* du levain supportant même la température de 70° C. pendant 25 minutes, quand ils se trouvent dans du moût liquide. Je veux appeler „lactisation" cette manipulation qui permet de séparer très facilement les *Lactobacillus* dudit *Saccharomyces* comme aussi de tous les autres microbes. Les espèces sporogènes sont ici sans signification puisqu'elles ne se développent pas en présence de l'acide produit par les ferments lactiques eux-mêmes.

Quant à la méthode de culture suivie dans les expériments je préfère du moût liquide d'une densité de 10° Balling. L'air ayant une influence décisive sur l'acidification il est prudent de comparer les différences entre les cultures en matras à fond plat et celles en vase clos. Pour les dernières on peut employer de petites bouteilles qu'on remplit tout à fait et sans bulle d'air sous le bouchon à l'éméri. Le moût inoculé avec le levain est placé dans l'étuve à 37° C.

La lactisation doit être pratiquée dans tous les cas où l'on fait les cultures à des températures de 37° C. ou plus bas, si non, les levûres alcooliques rendent l'acidification incertaine. Pour les expériments conduits au-dessus de 40°, où la fermentation alcoolique est presque complètement impossible, la lactisation n'est pas absolument nécessaire mais aussi alors il est préférable de s'en servir.

Après ces observations préliminaires nous pouvons procéder à notre sujet.

Si l'on fait des prises lactisées sur du levain industriel à divers endroits d'une même cuve, par exemple à la surface, au milieu, aux côtés, etc., pour en infecter les moûts ou les pâtes de farine au laboratoire, on trouvera de grandes différences entre les acidités obtenues et cela d'après la règle suivante: Toutes les localités des cuves refroidies le premier, contiennent des bactéries d'un grand pouvoir acidifiant; toutes celles qui se sont refroidies le dernier contiennent des bactéries d'une faculté fermentative atténuée. La difficulté de faire de bonnes prises dans une masse semi-fluide rend cette manière d'expérimenter tant soit peu incertaine. Comme pourtant la question est de grande signification j'ai fait là-dessus de longues séries d'expériments qui m'ont donné la certitude que la dite règle est tout à fait correcte. Aussi nous en trouverons la corroboration et l'explication lors de la discussion des résultats obtenus avec les cultures pures, ce qui rend superflu de donner des chiffres ici.

Mais les expériments d'infection avec du levain démontrent une autre circonstance non moins importante.

C'est qu'il existe une variation notable entre les prises originaires de diverses cuves de levains quand ceux-ci ont été agités si énergiquement que les différences des localités susdites en disparaissent, et que chaque prise de la même cuve, comme un étalon moyen, donne environ le même résultat en acidité. C'est ce qui s'ensuit des expériments exposés ci-dessous, qui ont été faits d'après la méthode décrite plus haut, soit dans des matras à fond plat („à l'air"), ou dans de petites bouteilles fermées („sans air"). Le volume des moûts infectés pour chaque expériment était de 50 à 100 c.M^3.

Avant de décrire l'expériment principal, je dois remarquer que la quantité de matière employée pour l'infection est seulement appréciable pendant les deux premiers jours; au troisième jour elle peut être négligée, ce que l'on voit des données suivantes:

Quantité de levain inoculé.	Date de l'infection.	Date du titrage.	Titre en acide.	
			A l'air.	Sans air.
Traces	24 Juin	26 Juin	8	11
		27 „	12	13
2 Gouttes	24 „	26 „	9,5	11,5
		27 „	11	12
20 Gouttes	24 „	26 „	9,5	12
		27 „	12	12

Les chiffres suivants peuvent servir pour montrer l'influence de l'origine des ferments. Les titrages ont été exécutés après trois jours de culture.

Provenance des ferments employés pour l'inoculation.	Acidité obtenue après trois jours dans du moût liquide.	
	A l'air.	Sans air.
1re Cuve	8	12
2me „	12	14
3me „	7	10
4me „	8,5	11
5me „	6	8

On voit de ce tableau que l'influence de la cuve dont on a pris les ferments pour l'infection est considérable. Un autre résultat qui s'en dégage c'est que l'air entrave l'acidificatiou. Pour bien apprécier les chiffres il faut savoir que si les ferments dans le levain avaient possédé

toute leur énergie, l'acidité aurait monté au troisième jour, dans ces conditions de culture, jusqu'à 17, aussi bien à l'air que sans air, tandisque elle est restée maintenant à 13 au plus haut et est arrivée dans quelques cas, seulement à moitié de la hauteur qu'elle aurait pu atteindre avec des ferments actifs. Mais je n'ai jamais pu parvenir au chiffre 17 hormis les cas que je me servais de cultures pures.

On voit de ce qui précède combien grandes sont les différences qu'on doit attendre dans ces sortes d'expériments.

Il serait fatiguant de multiplier ces exemples; seulement il me reste à remarquer que j'ai fait une longue série d'expériments analogues, dans lesquels les acidités ont varié entre 1 cM^3 et 15 cM^3 d'alcali normal pour 100 cM^3 de moût, et que dans les transports successifs les mêmes differences se sont reitérées, c. à d. que le pouvoir acidifiant des ferments est dans chaque cas héréditaire. Je dois avouer que ces résultats m'ont paru obscurs jusqu'au moment où j'en ai trouvé l'explication dans l'influence de la chaleur et de l'anaérobiose sur la variabilité du ferment lactique.

Les conclusions tirées des expériments d'infection avec le levain lactique de l'industrie contenant exclusivement les ferments lactiques sans autres microbes, sont les suivantes:

1°. Il y a une grande différence entre les acidités obtenues avec des matériaux pris dans la même cuve mais à des localités qui se sont refroidies différemment.

2°. Il existe aussi une différence considérable entre les acidités obtenues avec les étalons moyens pris sur différentes cuves de levain.

3°. Ces différences sont héréditaires. Elles sont beaucoup plus faciles à observer dans les expériments à moût liquide dilué, que dans les pâtes de farine.

5. *Le Lactobacillus delbrücki.* [1])

Il n'est pas du tout difficile d'isoler des ferments lactiques du levain, Pour moi, je l'ai déjà fait en 1885, et Mr. Leichmann, qui expérimenta en 1896 [2]), a donné une courte description de la variété trouvée

---

[1]) Le nom correct de cette bactérie serait *Lactobacillus fermentum* var. *delbrücki.* Pour la simplicité j'écris seulement *L. delbrücki.*

[2]) G. Leichmann. Ueber die im Brennereiprocesse spontan auftretende Milchsaüregärung. Centralblatt für Bacter. 2te Abth. Bd. 2, pag. 284, 1896.

le plus facilement, et qu'il nomma *Bacillus delbrücki.* Je veux accepter ce nom, mais je dois faire observer que je l'appliquerai non pas à une seule variété, mais à toutes celles qui se laissent isoler facilement à l'air de tout étalon de levain par la méthode du moût à gélose. Pour moi le nom de *Lactobacillus delbrücki* comprend donc toute une série de formes très proches entre elles et héréditairement assez constantes.

Les différences morphologiques entre ces variétés sont petites, c'est pourquoi la description d'une seule en peut donner une image assez exacte. La distinction se déclare dès qu'on va comparer des cultures de ces variétés dans du moût liquide aéré et sans air, et qu'on dose l'acidité obtenue dans ces circonstances. Les colonies sur le moût à gélose sont blanches ou jaune-clair, et plus ou moins crénélées au bord. Leur grandeur est très variable mais tant soit peu constante pour la même variété. Leur température minimum de croissance étant au-dessus de 25° C., il n'est pas possible de les cultiver sur gélatine. Pourtant avec des matériaux dérivés de cultures liquides ou sur gélose, on peut se convaincre que ni la gélatine, ni d'autres corps protéiques n'en peuvent être peptonisés, ce qui est d'intérêt pour la théorie du levain.

L'image de *L. delbrücki* est très intéressant et caractéristique *quant aux colonies croissant sur gélose à moût à* 37° C., *et fraîchement isolé d'un lèvain industriel.* Sur ce substratum les bacilles peuvent devenir très larges et en même temps plus ou moins allongés, ce qui leur donne un aspect irrégulier. Cette irrégularité est encore rehaussée par les formes fantasques de la majorité des individus qui sont contournés ou enroulés, ou se présentent comme des cercles. La largeur moyenne des bacilles est environ de 1,5 μ, mais dans les cultures renouvelées sur un substratum solide frais on remarque des divergences vraiment extra-ordinaires entre les individus de la même colonie qui peuvent varier de 1,2 à 3 μ; aussi il s'observe plusieurs articules dont la largeur égale ou même dépasse la longueur. Dans les cultures liquides on n'observe rien de cette polymorphie, tous les individus étant alors des bacilles droits seulement variant en longueur et mesurant environ 0,6 à 0,7 μ en largeur Dans les cultures vieillies on voit apparaître dans beaucoup d'individus des contours fort prononcés et deux ou trois granules polaires ou médianes; ces individus ont perdu leur pouvoir de reproduction.

Quant aux phénomènes de la nutrition avec les carbohydrates et les corps azotés, ils correspondent assez exactement à ceux du *L. fer-*

mentum et seront discutés dans § 6. Il est vrai que la respiration, si différente pour les deux formes, doit nécessairement influer sur la nutrition proprement dite, et c'est l'acidification, déjà traitée ailleurs, qui en donne une idée approximative.

J'ai reconnu que les différentes variétés du *L. delbrücki* ne constituent pas l'agent inaltéré de la fermentation lactique du levain et qu'il est impossible de produire le levain industriel parfait par la culture pure ni d'une seule variété, ni de plusieurs variétés ensemble. La raison en est que l'acidité reste de beaucoup trop au-dessous du titre désiré dans les trois jours que l'industrie accorde pour la fabrication.

Plusieurs tentatives ont été faites dans cette direction en suivant rigoureusement les règles prescrites par l'industrie, c. à. d. en inoculant à environ 63° C. avec la culture du ferment, soit les pâtes de malt, soit les moûts liquides à 50° C. et laissant refroidir jusqu' à 40° C. dans trois jours, mais tous mes efforts ont été infructueux, l'acidité définitive restant très basse, 1 à 5 cM^3, par exemple. De nouvelles inoculations pratiquées avec ces levains artificiels donnent le même résultat, pour peu qu'elles ne résultent pas dans la perte totale du ferment et de l'acidification ce qui est le cas ordinaire. Il est donc certain que le *L. delbrücki* n'est pas identique au ferment actif d'un bon levain.

Pourtant nous verrons plus loin que le *L. delbrücki* est un descendant direct du ferment réel du levain, comme celui-ci se dérive en certaines circonstances du premier. J'ai fait les expériments qui ont démontré ce fait curieux non seulement avec des moûts liquides mais aussi avec des pâtes de farine de malt et de seigle, préalablement bouillies ou stérilisées.

Pour montrer combien étranges sont au premier abord les titres en acide produits par le *L. delbrücki*, je donne ci-joint un tableau qui, à gauche, montre l'origine de la culture de cette bactérie prise pour l'infection, et à droite, les acidités après trois jours à 37° C. dans du moût liquide, ou dans une pâte de farine semi-fluide saccharifiée et stérilisée, saccharifiée et pasteurisée et non saccharifié non stérilisée. Dans les pâtes l'air n'a pas accès. Les matériaux d'infection *b*, *c*, *d*, à gauche proviennent des cultures (*b*), (*c*), (*d*), indiquées à droite.

Pour les pâtes pasteurisées je me suis servi de préparations faites de la manière ordinaire suivie dans la fabrication du levain. Mais ici une précaution est de rigueur: toute infection spontanée par le ferment lactique lui-même doit être exclue.

C'est pourquoi ces expériments ne peuvent s'opérer qu'au laboratoire et non pas dans une fabrique où ces ferments sont tellement répandus dans l'air, sur les ustensiles et sur le bois des cuves qu'ils infectent les moûts et les pâtes presque certainement. Dans le laboratoire on ne rencontre pas cet inconvénient; tout au contraire, quand on y veut préparer un bon levain de farine on est toujours obligé d'infecter au préalable avec un peu de levain lactique. C'est, nous l'avons vu déjà, que les ferments lactiques actifs sont rares dans la nature et manquent presque absolument dans les farines.

On voit du tableau combien les expériments avec le *L. delbrücki* sont incertains et combien il est difficile d'empêcher la fermentation butyrique, ce qui réussit sans exception en cas d'infection avec le *L. fermentum*.

Origine du *Lactobacillus delbrücki* pris pour l'infection.	Acidité en cM³ d'alcali normal par 100 cM³ de moût.				
	Moût liquide stérilisé.		Pâte de farine.		
	Aéré.	Sans air.	Pasteurisée.	Stérilisée.	Non saccharifiée.
a. Culture jeune sur moût à gélose	1(*b*)	5,6	Fermentation butyrique	7	Fermentation butyrique
b. Culture en moût en matras à large fond, à acidité 1	2(*c*)	6(*d*)	Fermentation butyrique	7,5	Fermentation butyrique
c. Culture en ballon, peu aérée; acidité 2	3,5	7	8	8,2	Fermentation butyrique
d. Culture dans bouteille, sans air; acidité 6	6	8,5	8,6	9	9

Le seul résultat tout à fait clair qui se dégage de ce tableau c'est que l'anaérobiose favorise plus on moins la production de l'acide. Mais il est clair aussi que les conditions de culture changent énormément

le pouvoir acidifiant de la postérité immédiate de notre bactérie. Quoiqu'il soit vrai qu'à la première infection on n'obtient jamais un bon levain avec le *L. delbrücki*, pourtant, en répétant les inoculations avec cette bactérie de pâte en pâte à 37° C., ou dans le moût liquide de bouteille close en bouteille close, de même à 37° C., j'ai enfin obtenu de bons levains d'une acidité de c. a. 17 cM^3 au quatrième ou cinquième transport. Si l'inoculation avec cette forme régénérée se fait alors à 63° C°., en refroidissant jusqu' à 40° C., l'acidité devient satisfaisante pour un bon levain en trois jours, mais les bactéries perdent en même temps leur faculté fermentative et ne sauraient être employées de nouveau.

Tous ces phénomènes complexes se sont élucidés par l'étude des variations héréditaires, induites dans les cultures du *L. delbrücki* et de son congénère *L. fermentum*, par l'influence de la chaleur et de l'aëration, variations qui seront traitées dans les §§ 7 et 8.

6. Le *Lactobacillus fermentum*.

Quoique par la méthode de culture aérobe sur substratum solide appliquée au levain on obtienne pour l'ordinaire le *Lactobacillus delbrücki*, il est possible en certains cas, d'en tirer une bactérie spéciale et très intéressante qui est l'agent inaltéré du levain. J'appelle cette forme *Lactobacillus fermentum*; des études exactes ont démontré que les différentes variétés du *L. delbrücki* en tiennent leur origine.

Pendant longtemps je ne savais cultiver cette bactérie bien que j'en eusse entrevu l'existence; la cause en était la suivante. Quoique toujours présente dans le levain en très grand nombre elle perd pendant la maturation de celui-ci la faculté de pouvoir croître à l'air, ce qui rend impossible de la cultiver sur des plaques de moût à gélose aéré.

Cependant, si l'on répète les tentatives avec des levains encore jeunes, par exemple de 36 heures et en cultivant à 37° C., on voit apparaître, en certains cas, parmi les formes opâques du *Lactobacillus delbrücki* de très petites colonies translucides comme des gouttelettes d'eau, qui sont la forme cherchée.

Transportées sur du môut à gélose frais il n'est pas difficile d'en garder des cultures successives héréditairement constantes, pourvu qu'on prenne les précautions suivantes. Il faut faire des cultures à piqûre, ce qui rend possible la croissance a peu près anaérobie; réinoculer quand la culture est encore jeune, par exemple après une semaine

tout au plus, pour prévenir l'influence sur les cultures successives des produits d'excrétion des inoculations précédentes; enfin, cultiver au-dessons de 41° C. Par l'omission de ces précautions la bactérie dégénère dans le cours des mois et produit des formes analogues aux différentes variétés de *L. delbrücki.*

L'étude attentive de cette curieuse espèce a montré que le caractère principal qui règle sa grande sensibilité pour les influences extérieures est un certain degré de microaérophilie, pas assez developpée pour parler d'anaérobiose. Toutefois cette qualité est peu apparente et échappe tout à fait à l'observateur qui n'a pas prolongé ses investigations sur cette bactérie pendant plusieurs mois consécutifs.

Mais commençons-en l'étude par les caractères morphologiques. Les colonies sur moût à gélose, développées à 37° C., consistent de bacilles immobiles d'une forme très irrégulière, pour la plupart très courts, bien souvent aussi longs que larges, mesurant environ 1,5 à 2 μ, et présentant alors l'image de grandes micrococques polyédriques, formant des chaînettes plus ou moins articulées ou tordues. Dans les cultures successives sur le même milieu solide ces caractères se montrent assez constants.

L'aspect microscopique se change dans les cultures liquides et semi-liquides comme dans le levain, où l'on voit apparaître la forme bacillaire, commune à tous les *Lactobacillus*. C'est là que la largeur des cellules est diminuée et devient sensiblement la même pour tous les individus, de 0,7 à 1 μ; quant à la longueur elle oscille entre des limites bien distantiées, produisant parfois de courts articules, parfois des fils de longueur considérable. Ces différences se rapportent au degré de richesse du milieu de culture en oxygène dont l'absence tend à allonger les individus.

Notre bactérie ne produit pas de spores, caractère général de tous les *Lactobacillus* ainsi que des *Lactococcus*. Pourtant sa resistance à la température est considérable, comme nous l'avons dejà vu.

Si l'on sème une petite prise dans un matras à fond plat, contenant une mince couche de moût bien aéré, on voit paraître au fond de petites colonies, s'élargissant en cercle et s'écoulant comme le ferait un tas de sable sous l'eau. La multiplication dans ces colonies étant considérable, tout le paroi du verre se couvre en deux jours d'une couche de courts bacilles.

Tout autre est l'aspect des cultures en moût à exclusion d'air. La plus simple manière d'obtenir ces cultures anaérobies est la suivante. Des tubes à essai ordinaires sont à moitié remplis de moût stérilisé où

nage une petite boule de verre, dont le diamètre est à peu près celui du tube, ce qui empêche suffisamment l'entrée de l'air. Avant l'usage on fait bouillir jusqu'à ce que la dernière trace d'air soit éloignée, refroidit rapidement, infecte avec le fil de platine et transfère les éprouvettes à l'étuve de 37° C. Si l'on veut éliminer l'oxygène plus rigoureusement que dans ladite manipulation on peut employer de petites bouteilles parfaitement bouchées et remplies tout à fait de moût dont l'air a été éloigné par ébullition.

Il est très intéressant d'observer les différences dans les phénomènes de culture corrélatifs au degré plus ou moins élevé de l'aération. Quand l'air peut librement entrer dans le moût, les bactéries, comme nous l'avons vu, s'enfoncent aussitôt. Dans les éprouvettes et les bouteilles closes, au contraire, les bactéries restent en suspension pendant les trois premiers jours et il se déclare une forte production de gaz qui échappe en petites bulles quand on secousse les cultures. Ce gaz est de l'acide carbonique tout à fait pur sans trace d'hydrogène ou de méthane; la quantité en est en proportion inverse à celle de l'oxygène en solution mais bien plus grande. Cela se fait observer le plus facilement par la culture en eprouvettes avec boules de verre, remplies de moût qui a été exposé à l'air pendant un plus ou moins grand nombre d'heures, le plus de gaz se dégageant dans les tubes les moins aérés. La formation du gaz n'amoindrit en aucune manière le rendement en acide lactique au moins jusqu'à un certain limite minimum d'aëration; plûtôt, tout en accord avec la règle déjà mentionnée lors des expériments avec le levain brut, l'anaérobiose favorise l'acidification. [1])

Dans l'industrie du levain on n'observe ordinairement rien de cette production d'acide carbonique. Pour la constater avec certitude il faut abaisser la température à laquelle on travaille dans les fabriques Si l'on prend un étalon d'un levain jeune, par exemple de 12 heures, et l'agite bien pour que les colonies perdent leur cohérence et acquièrent plus de points de contact avec la pâte, puis le met à l'étuve à 37° C., on verra le levain se transformer bientôt en une masse poreuse, on pourrait dire mousseuse, par l'abondante production d'acide carbonique.

---

[1]) Les corps produits du molécule de sucre à côté de l'acide carbonique sont encore inconnus. Peut être ce sont des congénères du mannite, mais le mannite lui-même, comme nous l'avons vu, est seulement un produit du lévulose tandisque l'acide carbonique se développe de tout sucre assimilable.

L'acidité obtenue avec le *Lactobacillus fermentum*, transporté dans du moût liquide dont la densité est de 10° au saccharomètre de BALLING et qui a été gardé pendant trois jours à 37° C., devient au plus 17 cM³. En culture anaérobie seulement une très petite quantité de l'acide, environ 1 % de l'acidité totale, est volatile et consiste pour la majeure partie en acide acétique. Cultivé à aération profuse, par exemple dans des flacons à fond plat, l'acide produit par le *L. fermentum* est l'acide lactique pur sans acide volatil. Si on prolonge les cultures, en inoculant toujours à l'air et à 37° C., on trouve que l'acidité reste constante à ce chiffre pendant des semaines successives. En cultivant dans des bouteilles fermées ou dans des tubes à essai à boule de verre nageant sur le moût, la température étant tenue à 37°—41° C. au plus, on voit l'acidité se diminuer peu à peu jusqu'à 15 cM³., pour s'arrêter à ce chiffre ce qui prouve que l'aération est presque, mais pas tout à fait sans influence sur la production d'acide, l'air qui se dissout dans le moût étant certainement favorable [1]).

En comparant ces acidités à celles qu'on a obtenues en inoculant le moût liquide avec des prises des levains crus, donnés page 228, on remarque une grande différence. En premier lieu l'acidification avec les cultures pures est plus haute et en second lieu l'aération retarde la production d'acide beaucoup plus chez les inoculations crues que chez celles à cultures pures. Ce fait très important pour l'élucidation de plusieurs phénomènes complexes dans l'industrie de levûre, mais qui ne peuvent être considérés ici, doit être expliqué par le rôle des *Lactobacillus delbrücki*, présents lors de l'inoculation avec le levain cru, nommément par sa concurrence pour l'aliment azoté avec le *L. fermentum*. Tout comme le *L. fermentum* le *L. delbrücki* ne trouve d'autre souree d'azote dans un moût de 10° BALLING que les maltopeptones, qui n'y sont pas comme le maltose en grande profusion mais manquent bientôt, étant complètement absorbées par les divers ferments lactiques. En absence

---

[1]) Si l'on cultive le *L. fermentum* sur la surface de plaques solides de moût à gélose, c. a. d. dans les circonstances les plus favorables d'aération, et si après plusieurs jours on fond la plaque et titre l'acidité, on trouve celle-ci très petite, de 3 à 5 cM³. d'acide normal pour 100 cM³. du liquide au plus, ce qui prouve la microaérophilie de notre ferment d'une manière frappante. Mais ce fait est sans importance pour la discussion des phénomènes qui s'accomplissent dans le moût liquide.

du *L. dellbrücki* toute la quantité de peptone disponible peut produire des individus de *L. fermentum* très actifs et produisant, même à aération complète, beaucoup d'acide. Mais lors de l'inoculation avec le levain cru les *L. dellbrücki* qui y sont toujours en grande abondance s'emparent partiellement des peptones entravant ainsi le développement du *L. fermentum*, et leur activité fermentative étant bien moindre que celle du dernier on trouve une acidité moyenne de ce que les deux espèces pourraient produire seules.

On comprendra aisément que ces phénomènes ne se déclarent pas avec une égale netteté quand, au lieu de moût liquide à la petite densité de 10° B., on emploie un moût plus concentré ou une pâte de farine destinée à la préparation de levain, qui tous deux contiennent plus de maltopeptones et peuvent donc, en cas d'inoculation mixte, perdre plus de cette nourriture pour en former des individus de *L. delbrücki*, tout en ayant assez encore en réserve pour produire de nouveaux individus actifs du *L. fermentum*.

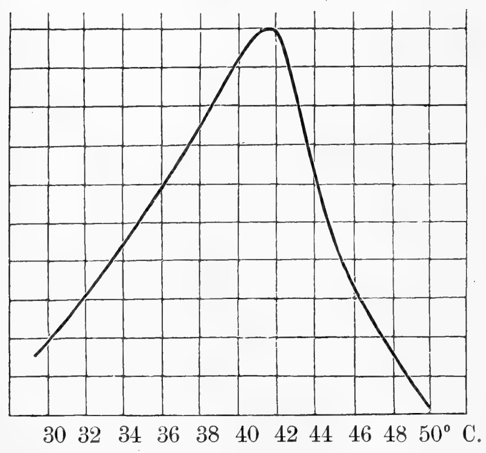
Il n'est pas absolument nécessaire de cultiver le *L. fermentum* dans le moût; il croît aussi très bien dans de l'eau de levûre sucrée, dans de la vinasse sucrée, enfin, dans des infusions des radicelles de malt (en hollandais „moutkiemen"), avec divers sucres. Les meilleurs sucres pour son alimentation sont le glucose, le lévulose le maltose et le saccharose. Le sucre de lait est très difficilement assimilé. Dans le lait lui-même il n'y a pas de développement ou seulement une croissance très lente, ce qui s'explique par l'infériorité de l'aliment carbohydrate ainsi que de l'aliment azoté. La remarquable transformation du lévulose en mannite, déjà mentionnée § 2, est accompagnée de la même production d'acide que dans les solutions de glucose. Le mannite lui-même n'est pas acidifié. Si l'on cultive en vase clos dans de la vinasse à 10% de saccharose et à 37° C., on obtient un liquide très mousseux, d'une acidité agréable et bien acceptable comme boisson.

Dans les liquides tout à fait artificiels, par exemple de l'eau de conduite sucrée et additionnée de phosphate potassique et de divers corps azotés, c'est seulement le peptone qui puisse provoquer le développement du ferment. Ni l'asparagine, ni les sels ammoniacaux, ni les nitrates ne peuvent servir de source d'azote. Mais aussi avec la peptone la multiplication dans les liquides artificiels est pénible en comparaison avec les liquides organiques plus compliqués que nous avons considérés.

Les relations du *L. fermentum* avec la chaleur étant d'une impor-

tance spéciale, voici des expériments pour déterminer la température optimum de la croissance mesurée par les titres d'acidification.

Comme toujours l'aliment était du moût de 10° Balling, stérilisé et aéré, dont furent remplis des tubes à essai jusqu' à trois quarts. Ces tubes nageaient dans de grands bains-marie, pour lesquels on employait des vases cylindriques de verre, remplis d'eau et tenus à une température constante par un thermorégulateur. Trois de ces vases à différentes températures servaient à la fois. L'infection se faisait chaque fois avec le même nombre de petites gouttes de même grandeur d'une jeune culture du *L. fermentum* en moût. On commençait par chercher la température optimum en mesurant l'acidité obtenue après 24 heures à diverses températures; cet optimum fut trouvé à 41° C. ou à 42° C., la différence entre ces deux températures étant inappréciable. Ensuite on faisait un assez grand nombre de titrages d'acidité pour construire une courbe qui donnât la relation cherchée. Dans la figure on a pris l'acidité trouvée à la température optimum, comme 100 et on en a calculé par la règle à trois les autres ordinates. Pour fixer davantage les idées je donne aussi la liste de quelques acidités en cM^3 d'alcali normal, trouvées après 24 heures à diverses températures, dans 100 cM^3 de moût ordinaire de 10° Balling.



La température et l'acidification par *L. fermentum*.

Température	8°	30°	36°	39°	41°	42°	43°	46°	48°	50° C.
Acidité	2	6,5	9,5	10	10,5	10,5	8	3,5	1	0.

Le minimum est tout près de 25° C. C'est là un point important car il s'ensuit qu' à la température de la fermentation alcoolique principale dans l'industrie de levûre, qui est au commencement 23° C. et s'élève jusqu'à 28° à la fin, le *L. fermentum* peut encore se multiplier et acidifier sensiblement. Le maximum se trouve à 50° C. dans le moût

liquide; cependant, dans les pâtes de farine j'ai observé encore un développement appréciable à 53° C. On voit de cette courbe combien sont erronés les nombres donnés par M. MAERCKER [1]) et M. STAMMER [2]) qui croient, sur l'autorité de M. DELBRÜCK [3]), que l'optimum de l'acidification se trouve à 50° C, tandisqu'en réalité il est tout près de la température optimum de croissance, c. à. d. près de 41°. M. HAYDUCK [4]) a tâché de faire disparaître cette discordance en admettant qu'il y a une grande différence entre l'acidification par les ferments tout formés et l'acidification par les ferments en développement. Mais, au fait, l'explication de l'erreur dans la vue de M. DELBRÜCK paraît plus simple: il se laissait tromper par les grandes différences de température au milieu, à la surface et aux côtés des cuves industrielles. Il en a pris la moyenne, oubliant qu'au milieu des cuves, où la température reste toujours très haute, non loin de 50° C. à la fin de la fermentation, il y n'a presque point de développement du ferment ni d'acidification. Aussi il lui a échappé que le point essentiel pour l'industrie est le travail au-dessus de la température optimum.

7. *Transformation du Lactobacillus fermentum en L. delbrücki.*

Je vais maintenant démontrer que les différents bacilles du levain se laissent transformer les uns dans les autres. Commençons par la transformation du *L. fermentum* en *L. delbrücki.* J'y ai réussi de deux manières: Par la culture à des températures au-dessus de l'optimum, et par la culture prolongée à aération très profuse.

La seconde méthode exige beaucoup de temps et ne sera pas discutée ici, par la première le résultat ne se laisse pas longtemps attendre. Voici les expériments.

Le 29 Juin un matras à fond plat contenant une couche de moût liquide d'une densité de 10° BALLING fut inoculé avec une jeune culture de *Lactobacillus fermentum* et posé dans l'étuve à 48° C., c. à. d. 7° C. environ au-dessus de l'optimum. La végétation était assez active, ce qui se manifestait par la production d'un sédiment considérable de bac-

---

[1]) Handbuch der Spiritusindustrie, 5te Ausg. pag. 490, 1891.
[2]) Branntweinindustrie, 2te Ausg. pag. 555, 1895.
[3]) Die Saüerung des Hefegutes. Zeitschr. für Spiritusindustrie. 1881, pag. 1.
[4]) Ueber Milchsaüeregärung. Wochenschrift f. Brauerei. 1887 N. 17.

téries, mais l'acidité n'atteignait que 5,5 cM^3, tandisqu' à 40° C. elle aurait monté à 17 cM^3.

Le premier Juillet cette culture fut ensemencée sur gélose à moût et gardée dans l'étuve à 37° C. Déjà après 24 heures il y avait une grande profusion de colonies qui se distinguaient à l'oeil nu de leurs parents par leur grandeur et qui appartenaient au type ordinaire du *L. delbrücki.* Ces colonies furent ensuite ensemencées dans du moût en matras à fond plat et gardées à 37°. Après trois jours l'acidité était environ de 3 cM^3 par 100 cM^3. de moût, ce qui démontre la réalité de la transformation. Quand ces mêmes colonies sont ensemencées dans le même moût en bouteille close, la croissance et la fermentation sont le troisième jour bien plus intensives, l'acidité est de 9 cM^3 et il y a une forte production d'acide carbonique. On voit donc que par la culture à l'air au-dessus de l'optimum le *L. fermentum* s'est vraiment transformé en *L. delbrücki,* car les caractères principaux de la première forme: la manque presque totale de croissance sur gélose à l'air et de production d'acide jusqu'à 15 cM^3. dans le moût aéré à la température optimum, ont été remplacés par la force végetative beaucoup plus grande et la force fermentative beaucoup plus petite du *L. delbrücki.* Le *L. delbrücki* ainsi artificiellement produit se laisse cultiver pendant des mois sur le gélose à moût sans perdre ses caractères principaux décrits § 5. C'est-à-dire, la forme artificielle est aussi constante que celle isolée des levains, et on ne saurait douter que dans les derniers il prenne de même son origine du *L. fermentum.*

Je me suis demandé si dans l'expériment décrit chaque individu du *L. fermentum* s'était transformé ou s'il y avait encore des individus non changés. Il est vrai qu' à l'oeil nu et à la loupe des colonies du *L. fermentum* étaient totalement invisibles. Mais il me semblait possible qu'elles pussent échapper complètement à l'attention par leur petitesse en cas que par mon expériment leur force végétative eût éte diminuée. Pour résoudre la question je coupai d'une plaque de moût à gélose, au moyen d'une spatule de platine, de petits morceaux sans colonies visibles situés entre les colonies du *L. delbrücki,* et j'inoculai ces morceaux dans du moût. Pourtant je pris la précaution d'employer du moût peu aéré dans des éprouvettes à boule, décrites auparavant. Après 24 heures déjà j'obtins de belles cultures de *L. fermentum* qui donc avait perdu le pouvoir de croître à l'air sur le gélose, mais croît et fermente encore très bien comme anaérobe dans le moût liquide.

Ce résultat un peu surprenant a été corroboré par la répétition de l'expériment et en outre par la culture directe sans air du *L. fermentum* à 48° C. A cette fin j'inoculai le 29 Juin une jeune culture normale de cette bactérie dans une bouteille bien close contenant du moût stérilisé très peu aéré et gardé à l'étuve à 48° C. Après trois jours, le 2 Juillet, l'acidité n'était que 5 cM^3., c. à d. encore moindre que dans la culture à air, et il ne se dégageait pas de gaz carbonique. Une goutte du contenu de la petite bouteille fut ensemencée sur moût à gélose à 37° C. Après 24 heures il ne s'était développée aucune colonie ce qui ne se changeait pas les jours suivants; il était donc clair que le *L. fermentum*, cultivé sans air à 48° C. peut déjà perdre dans 24 heures la faculté de croître à l'air sur la plaque. Pourtant les bactéries n'étaient pas du tout mortes, car un morceau de cette plaque, tiré de la localité où la goutte de la fermentation avait été déposée et qui ne portait point de colonies, ensemencé dans du moût non aéré, donnait à 37° C. une belle fermentation et une acidité de 9 cM^3. en trois jours. La même plaque ayant été conservée encore deux jours de plus, montrait quelques belles colonies du *L. delbrücki*. J'en avais attendu le développement en petit nombre, parceque que l'aération, bien que minime, n'avait pas totalement manqué dans la bouteille close. Il s'ensuit que l'expériment avec la bouteille et celui avec le matras donnent qualitativement le même résultat, tandisque la quantité des *L. delbrücki* produite à l'air est beaucoup plus grande qu'à l'exclusion *presque* complète de l'air.

Quand nous considérons les phénomènes de cette transformation de plus près, nous voyons qu'elle consiste en deux métamorphoses apparemment indépendantes: la formation du *L. delbrücki* dont la force végétative à l'air sur la plaque est plus grande que celle de la souche, et la production d'une race anaérobie qui a totalement perdu le pouvoir de croître sur les plaques à l'air. Il n'y a pas de raison suffisante de conclure que ces deux races antagonistes soient le produit d'une seule et méme partition cellulaire hétérogène du *L. fermentum*, celui-ci se décomposant, pour ainsi dire comme un hybride, en deux éléments qui, s'il était possible de les combiner de nouveau, reproduiraient la forme souche. Cependant il n'est pas impossible que les faits soient réellement d'accord avec cette conception.

Pour l'industrie la transformation du *L. fermentum* en *L. delbrücki* est de première importance, vu que le *L. fermentum* est un microbe d'une activité extraordinaire qui se nourrit de corps azotés destinés

pour la levûre, et qui peut produire de l'acide, même à la température de la fermentation alcoolique. Le *L. delbrücki* au contraire, est complètement inactif sous les conditions de cette fermentation.

8. *Transformation du Lactobacillus delbrücki en L. fermentum.*

Tandisque pour la transformation du *L. fermentum* en *L. delbrücki* nous avons fait usage d'une culture à l'air au-dessus de la température optimum, c'est par l'anaérobiose à température ordinaire que la transformation inverse s'accomplit. On aboutit le plus vîte à ce résultat en cultivant dans une bouteille tout à fait remplie de moût et bien fermée. A l'air le développement du *L. delbrücki* en moût est insignifiant et l'acidité reste très basse, par exemple dans le tableau pag. 188 de 1 à 3,5, ce qui ne change guère par des transports successifs, mais à l'exclusion de l'air les acidités deviennent plus grandes dès le premier transport. Si l'on répète les transports de bouteille fermée en bouteille fermée, on observe déjà au 4me ou au 5me transport en 10 ou 12 jours, un complet retour au maximum d'acide de 17 cM^3, qui peut être produit dans 100 cM^3 du moût choisi.

Suivant au microscope les changements morphologiques parallèles à la croissance des acidités dans les inoculations successives, on ne voit absolument rien, sinon une plus grande opacité des bacilles de plus en plus anaérobies. Mais quand on fait des semences sur moût à gélose la différence devient bien autrement claire, car alors on trouve déjà dès la première culture sans air des colonies qui se laissent difficilement distinguer des vrais *L. fermentum*, quoique dans le moût aéré elles ne donnent pas l'acidité maximum. Par des transports anaérobies subséquents, les semences sur le substatum solide produisent le *L. fermentum* en toute perfection, croissant en petites colonies transparentes sur l'agar à moût et composées de courts bacilles, très irréguliers quant à la largeur et la longueur.

La question ce que deviendrait notre ferment après une beaucoup plus longue série de transports anaërobies n'a pas encore été entièrement traitée, mais je m'occupe d'expériments pour en trouver la réponse définitive.

Conclusion.

Du point de vue théorique il est à remarquer que les transformations décrites donnent le premier exemple de variation expérimentale progressive

et rétrogressive à volonté. La rapidité avec laquelle elles peuvent être induites et l'exactitude que le titrage de l'acide apporte dans leur étude en font un véritable expériment de laboratoire. De plus, le pouvoir fermentatif extraordinaire de la forme type du microbe du levain, son double action sur le lévulose dont il transforme la partie non acidifiée en mannite avec une rapidité remarquable, enfin, l'impossibilité de croître au-dessous de 25° C., sont des caractères qui méritent l'attention.

Je ne crois pas que pour l'industrie de la levûre viennoise, dans sa phase de développement actuelle, les cultures pures du *L. fermentum* soient de signification, le procédé du levain lactique en pâte étant très perfectionné et répondant aux exigences des praticiens. Au contraire, leur introduction dans le levain liquide de l'industrie de la levûre à air, serait sans doute un progrès décisif. Mais seulement une bonne méthode et une connaissance suffisante de la biologie du ferment pourraient rendre des services réels. Les conditions essentielles pour la réussite pratique seraient: *En premier lieu*, la culture du ferment dans le travail du levain au-dessus de son optimum de 41° C., ce qui transforme le *L. fermentum*, actif même aux températures de la fermentation alcoolique, c. à. d. entre 26° et 30° C., dans le *L. delbrücki*, temporairement inactif à ces températures au double point de vue de l'acidification et de la croissance. *En second lieu*, de poursuivre une culture souche du ferment à 40° C., franchement aérée pour le renouvellement continuel du levain.

Si dans l'avenir l'acide lactique trouve un emploi plus étendu qu' à présent, sans doute les cultures du *L. fermentum* seront appliquées sur une grande échelle. Moi-même j'ai préparé à la fabrique néerlandaise de levûre et d'alcool à Delft quelques centaines de kilogrammes de cet acide pour remplacer les ferments eux-mêmes dans la fabrication de la levûre, me basant sur la méthode du levain lactique à carbonate de chaux et décomposant le lactate de chaux par l'acide oxalique. Mais j'ai rencontré de si grands obstacles par diverses infections, surtout par les variétés mucipares du *Lactobacillus caucasicus*, que si l'acide s'était montré vraiment utile j'aurais certainement tâché d'introduire les cultures pures du *L. fermentum* dans mon procédé.

DAS ZUSTANDSDIAGRAMM DES PHOSPHONIUMCHLORIDES

VON

G. TAMMANN.

J. Ogier und H. J. van 't Hoff haben über die Dampfspannung dieses Stoffes als Flüssigkeit und in Form von Krystallen einige Daten gegeben, die es wünschenswert erscheinen liessen, das Zustandsdiagramm dieses Stoffes näher kennen zu lernen. Nach J. Ogier [1]) bilden sich aus einem Gemisch der Gase Chlorwasserstoff und Phosphorwasserstoff unter dem Druck von 20 Atm. bei 14° die Krystalle des Phosphoniumchlorides, welche bei + 20° schmelzen. H. J. van 't Hoff giebt an, dass gegen 25° die Schmelzung des Phosphoniumchlorides eintrit und zwischen 50° und 51° bei einem Druck von 80—90 Atm. die Grenzfläche zwischen Dampf und Flüssigkeit verschwindet, worauf bei Abkühlung die Nebelbildung eintrit.

Da beim Phosphoniumchlorid die kritische Temperatur und der Schmelzpunkt nur um 25° nach H. J. van 't Hoff auseinanderliegen, so war wahrscheinlich hier die Möglichkeit vorhanden, die Krystalle des Phosphoniumchlorides oberhalb der kritischen Temperature im hyperkritischen Zustandsgebiete zu realisiren, was bei der Kohlensäure [3]) nicht ausgeführt wurde. Die Schmelzcurve der Kohlensäure II durchschneidet die bei der kritischen Temperatur der p-Axe Parallele bei 4200 kg.

---

[1]) J. Ogier, *Annales de chim. et de phys.*, V, 20, p. 65, 1880.

[2]) H. J. van 't Hoff. Ueber das Eintreten der kritischen Erscheinungen bei chemischer Zersetzung Ber. Ber. 18, p. 2088, 1885.

[3]) *Wied. Ann.*, 68, p. 570, 1899.

Die Schmelzcurve des Phosphoniumchlorides.

Die Hauptschwierigkeit, die bei der Feststellung der Schmelzcurve dieses Stoffes zu überwinden ist, besteht in der Einführung desselben in den Druckapparat. Nachdem festgestellt war, dass der Dampfdruck der Krystalle bei — 40° 272 mm. Quecksilber betrug, wurde in folgender Weise verfahren.

Ein weites Glasrohr, an dessen Enden zwei enge angeschmolzen waren, wurde mit einem T Rohr, durch das einerseits ein Strom von Phosphorwasserstoff, entwickelt durch Kalilange aus Iodphosphonium und getrocknet durch Abkühlung auf — 20°, andererseits ein Strom trocknen Chlorwasserstoffs strich, verbunden. Nach Abkühlung jenes weiten Rohres durch Kohlensäureschnee condensirten sich in demselben die beiden Gase zu einer weissen Masse. Im Lauf von 2 Stunden betrug die Menge des gebildeten Phosphoniumchlorides gegen 10 gr. Während dessen war der mit Quecksilber gefüllte Druckcylinder auf — 40° abgekühlt worden, so dass das Quecksilber in demselben schliesslich flüssig war, doch eine Temperatur nahe dem Schmelzpunkte besass.

Nachdem nun die Röhre mit dem Phosphoniumchloride an einem Ende geschlossen und gewogen war, wurde dieselbe in das Quecksilber des Druckcylinders untergetaucht, auf das geschlossene Ende der Rohrs ein Glasrohr mit Gummipolstern zum Niederhalten des Rohrs mit der Füllung im Quecksilber geschoben und der Druckcylinder möglichst schnell geschlossen und mit der Druckpumpe verbunden. War der Druckcylinder richtig temperirt, so trat während dieser Manipulationen kein Verlust an Phosphoniumchlorid ein.

Die Bestimmung der Menge des Phosphoniumchlorides ist mit einer kleinen Unsicherheit behaftet, die von der Condensation von Wasserdampf auf dem kalten Rohr herrührt. Um diesen Fehler möglichst zu verringern, wurde zuerst das abgekühlte leere Gefäss gewogen, während der Füllung in einem Kästchen, umgeben von Kohlensäureschnee und Filz, geschützt von Wasserdampf gehalten und schliesslich wieder gewogen. Es war beabsichtigt zum Schluss der Schmelzdruckbestimmungen die Gewichtsbestimmung des Phosphoniumchlorides durch eine Chlorbestimmung in demselben zu controlliren, doch gelang es nicht das Rohr ohne Stoffverlust dem Druckapparat zu entnehmen.

Der Umstand, dass beim Durchleiten der beiden Gase durchs kalte

Rohr, es natürlich nicht möglich ist, dieselben in genau aequivalenten Mengen in das Rohr zu führen, kann einen schliesslichen Ueberschuss einer der beiden Componenten des Phosphoniumchlorides von nicht mehr als 0,001 der Gesammtmenge verursacht haben.

Dass der untersuchte Stoff den Anforderungen, die man an seine chemische Homogenität zu stellen hat, genügt, geht ferner aus der Thatsache hervor, dass bis 50°,03 der Schmelzdruck zu 748 kgr., wenn $\frac{1}{20}$ des Stoffes geschmolzen war, und zu 750 kgr gefunden wurde, wenn etwas über die Hälfte desselben geschmolzen war.

Es wurden zwei Versuchsreihen mit zwei verschiedenen Füllungen angestellt. Während der Ausführung der Ersten hatte sich im Glasrohr ein Sprung gebildet, durch den das geschmolzene Phosphoniumchlorid in das den Druck überbetragende Ricinusöl gedrungen war. Bei der Aufsuchung der Schmelzdrucke dieser Füllung war nur wenig, gegen $\frac{1}{20}$ der Gesammtmenge des Stoffes geschmolzen worden. Nach Ausführung der zweiten Versuchsreihe war das Glasgefäss heil geblieben. Beim Aufsuchen der Schmelzdrucke wurde hier gewöhnlich $\frac{1}{4}$ des Stoffes geschmolzen. Schliesslich wurden die Volumenänderungen beim Schmelzen bestimmt. Die Uebereinstimmung der mit verschiedenen Füllungen angestellten Bestimmungen beweist, dass eine Lösung des eventuell bei der ersten Füllung zum Phosphoniumchlorid gedrungenen Ricinusöl nicht stattgefunden hat.

Die Tabellen I und II, entsprechend den beiden Versuchsreihen mit verschiedenen Füllungen, enthalten die Coordinaten der Schmelzcurve des Phosphoniumchlorides. Neben jedem Schmelzdruck findet man in Klammern die Differenzen der Enddrucke, die sich nach 5—15 Minuten, die einer Volumenvergrösserung respect. Volumenverkleinerung folgten, einstellen, wenn im Glasgefäss beide Phasen des Phosphoniumchlorides: Krystalle und Flüssigkeit, respective hyperkritischer Dampf, vorhanden waren. Innerhalb dieser durch jene Differenzen angegebenen Grenzen liegt der wahre Schmelzdruck. In den Tabellen ist als wahrer Schmelzdruck das Mittel jener beiden Enddrucke tabellirt [1]).

[1]) Näheres über die Aufsuchung von Schmelzdrucken findet man *Wied. Ann.* 68, p. 554, 1899.

Tab. I.

t cor.	p cor.	kgr.	t cor.	p cor.	kgr.
			Wiederholung.		
32,07	160	(15)	33,05	190	(5)
37,56	320	(5)	41,05	443	(0)
41,06	454	(22)	51,03	791	(5)
46,04	601	(3)	54,00	910	(5)
51,03	793	(10)	61,00	1183	(10)
57,01	1000	(5)	64,99	1380	(35)
59,00	1103	(10)	69,98	1579	(38)
61,00	1203	(30)			

Tab. II.

t cor.	p cor.	
50,03	750	(7)
67,98	1485	(25)
74,68	1765	(10)
79,98	2005	(30)
85,00	2235	(10)
90,00	2475	(10)
99,00	2885	(10)

Legt man durch die Punkte mit den niedrigsten Druckordinaten eine Gerade, so schneidet dieselbe die Ordinate für den Druck, 50 kgr., bei 28°,4, während die Dampfspannungscurven des flüssigen und krisstallisirten Phosphoniumchlorides sich beim Druck von 50 kgr. und der Temperatur 28°,5 schneiden. Die Schmelzcurven trifft also, wie nothwendig, in den Schnittpunkt der beiden Dampfspannungscurven ein.

Bis 1500 kgr. kann die Schmelzcurve durch eine parabolische Formel I, wiedergegeben werden, eine Formel, II, derselben Form genügt auch zur Wiedergabe der Schmelzcurve zwischen 1500 und 3000, doch ist der die Krümming der Curve bestimmende zweite Coefficient der Formel II nur halb so gross wie derjenige der Formel I für kleinere Drucke.

$$\text{I. } t = 28{,}5 + 0{,}0329\,(p-50) - 0{,}00000366\,(p-50)^2$$
$$\text{II. } t = 28{,}5 + 0{,}0295\,(p-50) - 0{,}00000159\,(p-50)^2$$

Tab. III.

p	t gefunden	t berech. I.	t berech. II.
50	28,5	....	....
550	44,2	44,1	—
1050	57,9	57,7	—
1550	69,2	69,7	69,1
2050	81,0	—	81,0
2550	91,8	—	92,1
3050	102,4	—	102,6

Die zweite Formel würde auf ein Maximum der Schmelzcurve bei 9000 kgr. und 164° deuten. Bei 10° und bei 50° wurde das Zustandsfeld von 3000 kg. bis 1 kgr., respective bis zur Schmelzcurve, nach weiteren Zustandsänderungen abgesucht, ohne aber auf eine weitere Umwandlungscurve zu stossen.

DIE VOLUMENÄNDERUNGEN UND SCHMELZWÄRMEN.

Es wurden ferner noch die Volumenänderungen beim Schmelzen und Krystallisiren nach dem Verfahren, das in der Arbeit: „die Grenzen des festen Zustandes V" [1]) beschrieben wurde, bestimmt. Da sich das flüssige resp. das Phosphoniumchlorid als hyperkritischer Dampf nur wenig unterhalb der Schmelzcurve unterkühlen lassen, so wurden die Anfangs und Enddrucke fast auf der Schmelzcurve gewählt und dieselben erst kurz vor Beginn der Schmelzung, nach dem alles vollständig krysstallisirt war, oder vor der Krysstallisation, nach dem alles verflüssigt war, hergestellt. Durch diese geringfügige Aenderung des Verfahrens ist der Fehler, mit dem die Volumenänderungen Δv behaftet sind, um nicht mehr als das Doppelte des maximalen Fehlers beim früheren Verfahren gegen 1 pct., gestiegen.

[1]) *Drud. Ann.* 3 p. 168, 1900.

Tab. IV.

Menge des Phosphoniumchlorides 11,45 gr.
Querschnitt des Kolbens (0,5945 qcm.)

Badtemperatur cor.	Aufangs und End-drucke cor. kgr.		Kolbenverschie-bungen in cm.		Δv pro 1 gr. in *cb*cm.
40,06	373	b. d. Schm.	13,92	14,05	0,7305
—	—	b. d. Kryst.	14,18		
—	—	b. d. Schm.	14,00	14,10	
—	—	b. d. Kryst.	14,20		
—	—	b. d. Schm.	13,99		
50,03	743	b. d. Kryst.	12,36	12,11	0,6345
—	—	b. d. Schm.	11,87		
—	—	b. d. Kryst.	12,10	12,22	
—	—	b. d. Schm.	12,34		
60,00	1158	b. d. Schm.	10,94	11,12	0,5773
		b. d. Kryst.	11,34		

Führt man die Werte Δv und die von $\frac{dT}{dp}$ in die Formel $\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v T}{R}$ ein, so erhält man die Schmelzwärme auf der Schmelzcurve, gemessen in mechanischem Maass, aus denen sich dann durch Division durch 43 die Schmelzwärmen r, gemessen in Calorien ergeben.

Tab. V.

t	40,0	50,0	60,0
Δv	0,730	0,634	0,577
$\frac{dT}{dp}$ aus Formel I.	0,0298	0,0273	0,0243
$\frac{dT}{dp}$ graphisch	0,0284	0,0276	0,0235
r Form. I.	178,4	174,6	184,0
r	186,9	173,0	189,8

Wie immer nimt Δv auf der Schmelzcurve mit steigender Temperatur ab, aber nicht wie sonst gewöhnlich proportional der Temperatur, sondern verzögert mit steigender Temperatur. Dem entspricht auch eine Abnahme der Krümmung der Schmelzcurve bei höheren Drucken. Die

Schmelzwärme ändert sich bei einer Aenderung der Temperatur auf der Schmelzcurve von 20°, wobei Δv um 21 pct. abnimt, um nicht mehr als 3 pct. Die mögliche Aenderung der Schmelzwärme in noch engere Grenzen zu schliessen, gestattet die Unsicherheit der $\frac{dT}{dp}$ Werte nicht.

Die Formel [1])

$$\frac{d^2T}{dp^2} = \frac{1}{R}\left(\frac{dT}{dp}\right)(\Delta v - \beta T), \text{ wo } \beta = \left(\frac{d\Delta v}{dT}\right) = \frac{d_T\Delta v}{dT}\left(\frac{dp}{dT}\right) + \frac{d_p\Delta v}{dT}$$

ist, giebt für $T = 313$, $R = 7673$, $\frac{dT}{dp} = 0{,}0298$, $\Delta v = 0{,}73$ und $\beta = 0{,}096$ einen $\frac{d^2T}{dp^2}$ Wert von $-$ 0,0000091 während sich aus der Formel I $\frac{d^2T}{dp^2} = 2\,b = -\,0{,}0000073$ ergiebt. Es stimmt also die Krümmung der Schmelzcurve mit der Abnahme von Δv auf der Schmelzcurve überein.

DIE DAMPFSPUNNUNGSCURVEN DES KRYSTALLISIRTEN PHOSPHONIUMCHLORIDES UND DIE SEINER SCHMELZE.

1. Die Dampfspannungscurven wurden nach dem Verfahren, das bei der Bestimmung der Schmelzdrucke angewandt wurde, bestimmt. Nach einer Volumenverkleinerung des Zweiphasensystems wurde der Druckabfall während 15 Minuten bei constanter Badtemperatur verfolgt und nach einer Volumenvergrösserung der Anstieg des Druckes. Aus den beiden Enddrucken wurde das Mittel genommen, ihre Differenz befindet sich in Klammern neben dem Mittel. Die Bestimmungen wurden im CAILLETET-Apparat mit einem Doppelfedermanometer, dessen Correctionen mit dem TAIT-manometer ermittelt waren, von Herrn A. BOGOJAWLENSKY ausgeführt. Das Thermometer war in 0,2° getheilt. Ein Theilstrich desaManometers entsprach 2,5 Atm. Die Dampfspannungscurve der Krystalle wurde von 0° bis zum Tripelpunkt bei 28,5° und die der Schmelze vom Tripelpunkt bis zum kritischen Punkt verfolgt.

---

[1]) *Drud. Ann.* B. 3, p. 188, 1900.

Tab. VI.

Dampfspannungen der Krystalle.

t° cor.	p Atm. cor.			
0,0	9,1	(1,2)	8,7	(2,5)
5,0	10,9	(0,7)	10,9	(0,5)
9,6	13,0	(0,0)	13,0	(0,0)
12,8	17,4	(0,2)	17,4	(0,3)
15,0	19,0	(0,5)	20,1	(0,4)
18,05	23,7	(0,5)		
18,2	22,6	(0,2)	22,6	(0,3)
20,0	25,9	(0,2)		
22,8	32,0	(0,0)	32,0	(0,0)
25,0	37,6	(0,2)		
28,0	46,6	(2,9)	46,6	(0,2)
28,2	48,7			

Dampfspannungen der Flüssigkeit.

t° cor.	p Atm.	cor.
25,0	45,0	(0,5)
30,0	50.2	(0,5)
32,4	52,9	(0,8)
35,0	55,4	(0,8)
40,3	60,5	(1,0)
45,1	67,6	(0,2)
48,8	74,2 [1])	
50,1	75,0 [2])	

Die Dampfspannungen waren, offenbar wegen Gegenwart nicht erheblicher Beimengungen, die sich hauptsächlich beim Zuschmelzen des Gefässes gebildet hatten, nicht unabhängig von der Grösse des Volumens. Die Bestimmungen beziehn sich auf ein und dasselbe Volumen, das so gross gehalten wurde, dass die Quecksilberkappe deutlich sichtbar war.

Im Diagramm Fig. 1 überblickt man alle 3 Umwandlungscurven in

---

[1]) Beim Erwärmen verschwindet bei diesem Zustandspunkt der Meniskus, [2]) beim Abkühlen findet bei diesem Zustandespunkt die Nebelbildung statt. Diese Resultate stehn mit der Angabe von VAN 'T HOFF, der den kritischen Punkt bei 50° zwischen 70—80 Atm. fand, im Einklang.

der Nähe des Tripelpunktes, nämlich die Dampfspannungscurve des Krystalls, die Dampfspannungscurve der Flüssigkeit und die Schmelzcurve

Die beiden Dampfspannungscurven des Krystalls und seiner Schmelze schneiden sich im Tripelpunkt unter einem ungewöhnlich grossen Winkel, was daher rührt, dass hier das specifische Volumen des Dampfes ungewöhnlich klein ist und die Schmelzwärme ungewöhnlich gross ist. Das flüssige Phosphoniumchlorid konnte etwas unterkühlt werden, so dass die Differenz der Dampfspannungen des Krystalls und seiner Schmelze bei derselben Temperatur gemessen werden konnte. Bei 25° beträgt dieser Unterschied, den *V.* Regnault beim Wasser, wo das specifische Volumen des Dampfes sehr viel grösser ist als hier, nicht constatiren konnte, rund 8 Atm.



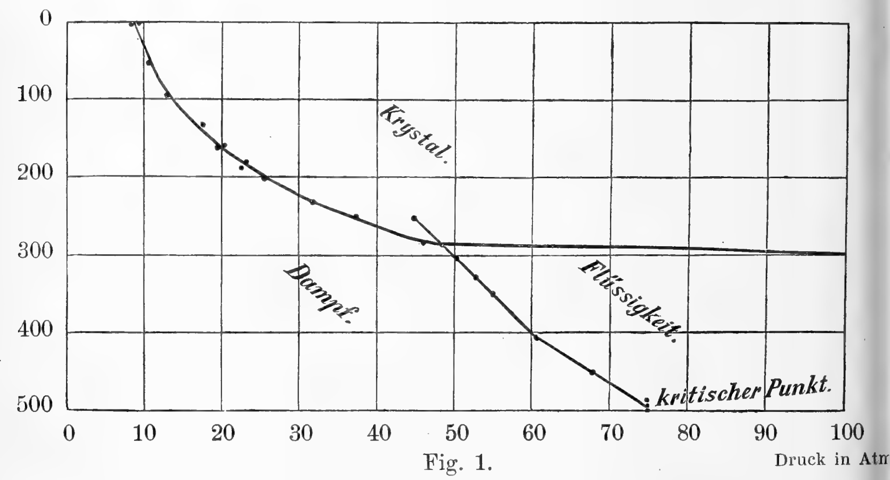


Fig. 1.

2. Ferner wurden noch die Dampfspannungen von — 80° bis — 20° bestimmt. Nachdem gegen 2 gr. Phosphoniumchlorid in einem Rohr von 5 cbcm. Inhalt durch Abkühlung eines Stromes von Phosphorwasserstoff, gemischt mit Chlorwasserstoff, condensirt waren, wurde das Rohr an einem Ende geschlossen, am anderen mit einem offenen Quecksilbermanometer verbunden und in ein Dewar-Gefäss mit Alkohol und überschüssiger fester Kohlenäure getaucht. Während das Gefäss sich langsam erwärmte, wurde der Druck über dem Phosphoniumchlorid und die Temperatur des Bades gemessen.

Das sich bei — 80° condensirende Phosphoniumchlorid ist eine weisse Masse, ohne deutlich krystallinisches Gefüge. Gegen — 20° wurde bemerkt, dass der grösste Theil der weissen Masse sich in sehr schöne diamantglänzende Krystalle, die sich bei der Condensation des Gasgemenges durch Drucksteigerung oberhalb 0° immer sofort bilden, umgewandelt hatte.

Nach der Erwärmung bis 0° wurde das Gefäss nochmals in der Alkohol-Kohlensäure-Mischung abgekühlt und während der Erwärmung die Drucke und Temperaturen notirt. Es ergab sich, dass unterhalb — 41° die Dampfspannung der weissen Masse durchweg niedriger war als die der Krystalle. Oberhalb — 41° fielen die Drucke über den Krystallen und der ursprünglich weissen Masse innerhalb der Fehlergrenzen zusammen, und zwar in der Weise, dass ebenso häufig der eine Druck den anderen übertraf als das Gegentheil stattfand. Die grössten Abweichungen, also Fehler, betrugen hier 6 mm., während bei — 50° die Differenz der Drücke über den Krystallen und der weissen Masse 18 mm. beträgt.

Die folgenden Daten sind der graphischen Darstellung einer grossen Anzahl von Einzelbestimmungen des Herrn A. Bogojawlensky u. W. Ciechonski entnommen.

Tab. VII.

	Dampfdruck über der weissen Masse		Dampfdruck über den Krystallen
— 80°,0	7,8 mm Quecks, dr.		9,6 mm. Quecks. dr.
— 70°,0	18,0		20,2
— 60°,0	50,4		62,0
— 50°,0	122,4		140,4
— 45°,0	196,0		186,4
— 40°,0		284	
— 35°,0		426	
— 30°,0		603	
— 25°,0		943	
— 20°,0		1260	
— 15°,0		1924	

Es verdient Beachtung, dass die weisse Masse, das Condensationsproduct beider Gase, eine niedrigere Dampfspannung hat, also stabiler

ist, als die schönen Krystalle, in welche sich die weisse Masse bei — 41° offenbar verwandelt. Ist die weisse Masse amorph, was sich aber mit Sicherheit nicht behaupten lässt, so liegt bei — 41° ein Tripelpunkt vor, indem der Dampf, die Krystalle und die amorphe Masse im Gleichgewicht sind. Auf die Möglichkeit eines solchen Tripelpunktes, den man als zweiten Schmelzpunkt zu bezeichnen hätte, wurde vom Verfasser früher [1]) hingewiesen. Da die nähere Untersuchung der fraglichen Umwandlung beim Phosphoniumchlorid sehr unbequem ist, so müsste man, um analoge Verhältnisse gründlich untersuchen zu können, diese bei analogen Stoffen aufzufinden suchen.

Resultate.

Tab. VIII giebt einige Punkte der drei durchmessenen Gleichgewichtscurven, den Drucken sind die Quadratwurzeln derselben beigeschrieben, um die drei Curven in einem möglichst kleinen Diagramm Fig. II leicht übersichtlich darstellen zu können.

Tab. VIII.

Dampfdrucke der Krystalle			Dampfdrucke der Flüssigkeit		
	p kgr.	$\sqrt{p}$		p kgr.	$\sqrt{p}$
0°	8,7	2,9	30°	48,8	7,0
10°	13,6	3,7	40°	58,5	7,7
20°	25,2	5,1	49°,5	72,4	8,6
28°,5	47,3	6,9			

Schmelzcurve

	p kgr.	$\sqrt{p}$
44,2	550	23,4
57,9	1050	32,4
69,2	1550	39,4
81,0	2050	45,3
91,8	2550	50,5
102,4	3050	55,2.

[1]) *Wied. Ann.*, 62, p. 293, 1897.

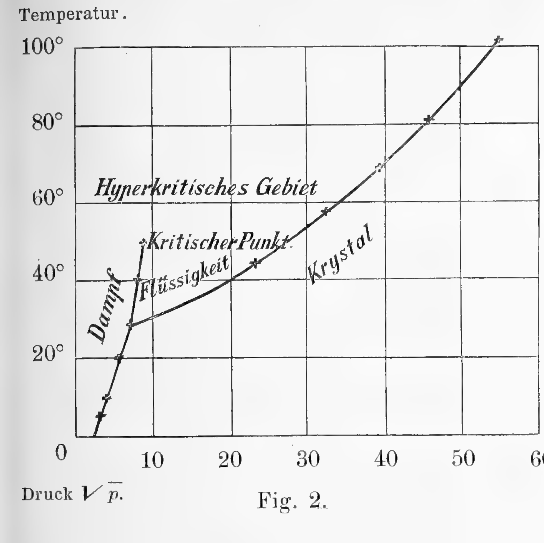


Fig. 2.

1. Die Lage der 3 Gleichgewichtscurven im Tripelpunkt ist die von der Theorie geforderte, da die Verlängerung jeder derselben ins Gebiet nicht absolut stabiler Zustandsfelder zwischen zwei Umwandlungscurven absoluter Stabilität fällt. Diagramm Fig. 1.

2. Bemerkt man, dass die Schmelzcurve sich weit über die der Druckaxe Parallele, welche durch den Endpunkt der Dampfdruckcurve der Flüssigkeit, den kritischen Punkt, geht, erstreckt. Der Schnittpunkt dieser Parallelen mit der Schmelzcurve ist, wie zu erwarten war, durch keine Richtungsänderung der Schmelzcurve markirt. Daraus würde folgen, dass auch die Volumenänderungen und die Schmelzcurven beim Schmelzen zur Flüssigkeit oder hyperkritischen Dampf sich in jenen Punkt nicht anders änderen als auf anderen benachtbarten Punkten der Schmelzcurve.

3. Für alle 3 Umwandlungscurven ist die Krümmung der Curven die normale, das heisst $\frac{d^2T}{dp^2}$ ist negativ. Dem $(T, \sqrt{p})$ Diagramm ist das allerdings nicht zu etnehmen, da hier die normale Krümmung zur Druckaxe in die entgegengesetzte übergeht.

4. Die Volumenveränderung beim Schmelzen beträgt im Tripelpunkt gegen 0,87 cbcm. pro 1 gr., sie ist also über 5 mal grösser als die grösste, bisher bekannte, Volumenänderung beim Naphtalin. Auch die Schmelzwärme 180 gr. cal. pro 1 gr. ist über doppelt so gross als die grösste bisher bekannte Schmelzwärme, die des Wassers. Der Grund für diese abnormen Verhältnisse, ist in dem Umstande, dass das Phosphoniumchlorid nicht ohne Dissociation schmilzt, zu suchen.

Die Thatsache, dass es Stoffe giebt, deren Schmelzcurve weit ins hyperkritische Gebiet sich erstreckt, wäre bei astrophysischen Hypothesen zu

berücksichtigen. Es ist möglich, dass durch starke Drucksteigerung aber auch durch eine erhebliche Druckabnahme bei sehr hohen Drucken eine Flüssigkeit ins Zustandsfeld seiner Krystalle kommen kann, trit nun spontane Krystallisation ein, so wäre es möglich, dass durch dieselbe die Temperatur gewisser Stoffe ganz enorm, weit über die kritische Temperatur, bis auf einen Punkt der Schmelzcurven steigen könnte.

Dorpat, 1 August 1901.

LA PRESSION COMME SUPPLÉMENT DE LA TEMPÉRATURE DANS LE PHÉNOMÈNE DE L'INFLAMMATION.

PAR

W. SPRING.

Les réactions réalisées jusqu' à présent, sous l'influence de la pression, au moyen de corps solides en poudre, étaient caractérisées par une grande lenteur de l'acte chimique. La combinaison des corps mêlés n'avait lieu d'abord, comme on devait s'y attendre, qu' à la surface de contact des grains des poudres et ne gagnait, ensuite, la profondeur qu'à la faveur d'une *diffusion*; celle-ci est extrêmement lente, comme on le sait, dans les corps solides. En broyant le produit obtenu en premier lieu et en soumettant la poudre à une nouvelle compression, on augmentait beaucoup la proportion du corps composé. En répétant les opérations un certain nombre de fois, on arrivait alors, en quelques heures, à un résultat satisfaisant.

La conséquence naturelle de cette lenteur de la réaction a été que dans aucun cas il n'a pu se produire une élévation de la température suffisante pour permettre l'achèvement spontané de la combinaison. Ainsi, par exemple, bien que le cuivre en poudre passe complêtement à l'état de sulfure quand, après l'avoir mêlé intimement à du soufre, on le chauffe en vase clos, le produit obtenu, à froid, par la compression seule, renferme toujours du cuivre non sulfuré alors même que l'on emploie du soufre en excès. Ce cuivre libre ne disparait que si le nombre des compressions successives est multiplié suffisamment. En un mot, la chaleur réalisée pendant la combinaison des éléments se dissipe; son intensité ne grandissant pas, la température d'inflammation, ou le point de réaction proprement dit, n'est jamais atteint. Ces réactions sous pression doivent donc être rangées à côté des phénomènes *de com-*

bustion lente, dans lesquels la chaleur de réaction, grâce à des circonstances particulières, ne se réalise pas assez rapidement pour provoquer une élévation de température entrainant la *combustion vive.*

Partant de ce qui vient d'être rappelé, je me suis demandé s'il était possible de produire aussi la combustion lente du soufre, ou d'autres éléments, sous l'influence de la pression. Un résultat positif eut prouvé, d'une façon générale, que ce que l'on a nommé *le point d'inflammation d'un corps* ne marque vraiment pas la fin de la région en dessous de laquelle l'acte chimique ne s'accomplit plus, mais seulement la limite de vivacité de cet acte.

Je me propose de faire connaître brièvement ce que l'expérience a montré à cet égard jusqu'aujour d'hui, car le résultat, comme c'est le plus souvent le cas, ne répond pas complètement à ce que l'on pouvait attendre.

L'expérience à réaliser, savoir: la combustion du soufre, ne pouvait se faire, évidemment, en comprimant du *soufre* et de *l'oxygène gazeux*; il est inutile de relever les obstacles que rencontrerait cette façon d'opérer. J'ai donc comprimé du soufre en poudre, au contact d'oxydes métalliques choisis de façon que la substitution du soufre à l'oxygène de l'oxyde, ainsi que la formation de SO_2 correspondant, représentent une *réaction exothermique.* Les oxydes de cuivre remplissent cette condition. On a en effet:

$$2\,Cu\,O + 3\,S = 2\,Cu\,S + S\,O_2 + 16920\,cal:$$

$$\text{et } 2\,Cu_2\,O + 3\,S = 2\,Cu_2\,S + S\,O_2 + 30640\,cal:$$

en prenant les nombres de THOMSEN comme base du calcul [1]). A la vérité, la réaction du soufre avec ces oxydes pouvait conduire à d'autres produits que ceux figurant dans les équations précédentes. On pouvait avoir, par exemple,

$$2\,Cu_2\,O + S = Cu_2\,S + 2\,Cu\,O,$$

---

[1]) $(Cu, O) = 47160\,cal:;$ $(Cu_2, S) = 20270;$
$(Cu_2, O) = 40810\,cal:;$ $(S, O_2) = 71720.$
$(Cu, S) = 9760;$

parce que la compression favorise la formation des systèmes les plus denses. Dans l'exemple précédent, la somme des volumes moléculaires des corps donne, dans chaque membre de l'équation, respectivement :

$$\frac{2 \times 23,66 + 15,54}{62,86} > \frac{28,31 + 2 \times 12,35}{53,01}$$

c'est à dire que le système de corps du second membre est moins volumineux que celui du premier. L'expérience a montré qu'il n'y a cependant pas trace de cette réaction, comme on va le voir.

Un mélange intime de $2\ Cu\ O + 3\ S$, passé plusieurs fois à travers une étamine de soie afin de lui donner autant d'homogénéité que possible, a été comprimé jusqu' à la dernière limite que me permettait d'atteindre mon compresseur. On peut estimer la pression qu'il a supportée à près de 10000 atmosphères. La poudre, brunâtre à l'origine, s'est moulée en un cylindre noir, très solide, mais il ne s'est guère produit de réaction chimique, même après une durée de compression de 24 heures. En traitant un fragment pulvérisé du cylindre par de l'acide chlorhydrique en vue d'éliminer $Cu\ O$, le soufre libre a apparu. Après lavage et dessiccation, il a été volatilisé dans un tube et il n'a laissé qu'un résidu si faible de sulfure de cuivre qu'on ne peut conclure avec certitude à une réaction. Je n'insisterai donc pas sur ce résultat négatif, d'autant que nous aurons à le reprendre plus loin.

Tout autre a été le résultat de la compression de l'oxyde cuivreux mêlé de soufre ($Cu_2\ O + 3\ S$). Le nécessaire avait été fait également pour que le mélange fut aussi intime que possible.

La pression a été donnée, comme toujours d'ailleurs, avec une grande lenteur en évitant les *à coups*, afin de ne pas provoquer une élévation de la température. Si je répète la chose c'est qu' elle a ici une importance particulière, comme on va le voir. La descente du piston du compresseur était réglée à l'aide de la vis de l'appareil, de façon à n'avancer que d'un peu plus d'un millimètre par minute. L'élévation de la température due à la compression ou au frottement est, dans ces conditions, absolument insensible. Les choses étant ainsi disposées, lorsque la pression supportée par le mélange atteint alors environ 8000 atm : un violent craquement se fait entendre : la résistance du piston à la descente

est comme supprimée pendant un instant et il se dégage des joints de l'appareil un souffle *d'anhydride sulfureux* (SO_2). L'appareil, immédiatement ouvert, laisse voir un cylindre compact, noir, dur, parfaitement homogène. La température, estimée, au toucher, pouvait être d'une cinquantaine de degrés. L'analyse fit reconnaitre que ce cylindre est formé, quantitativement, de sulfure cuivreux $Cu_2\ S$, sans trace d'oxyde libre. La réaction chimique a donc eu lieu suivant :

$$2\ Cu_2\ O + 3\ S = 2\ Cu_2\ S + SO_2\ ;$$

le départ de SO_2 formé aux dépens d'une partie des éléments, a laissé *un vide* qui a causé la chute brusque du piston et le craquement qui s'est fait entendre.

En d'autres termes, la réaction de $2\ Cu_2\ O + 3\ S$ s'est produite dans toute la masse de la matière, au même moment, sitot que les éléments se sont trouvé suffisamment rapprochés par la compression. La chaleur de la réaction, réalisée en un temps très-court, n'a pu se dissiper ; elle a élevé la température au moins jusqu' au point d'inflammation de $2\ Cu\ O + S$ de sorte que la réaction s'est achevée *vivement,* comme dans les conditions ordinaires.

La pression a donc produit, ici, le même effet qu'une inflammation. Il est sans doute permis de dire que la compression peut remplacer, dans une certaine mesure, l'élévation de la température pour *amorcer* la réaction. Si cette remarque est fondée, le point d'inflammation des combustibles devra être véritablement regardé comme dépendant de la pression, c'est à dire de la densité ou de la masse active du comburant. Le soufre, par exemple, qui s'enflamme, dans les conditions ordinaires, vers 250° pourrait prendre feu à la température ordinaire si l'oxygène était rendu suffisamment *massif* par une compression assez forte.

Pour connaître, autant que possible, dans quelle mesure la pression avait supplée la température dans la réaction précédente, j'ai déterminé le point de réaction du mélange $2\ Cu_2\ O + 3\ S$ sous la pression ordinaire. A cet effet, j'en ai disposé un petit tas sur du mercure qu'on pouvait chauffer. Un thermomètre donnait la température du mercure. La combinaison du mélange eut lieu, une fois à 122° et une autre fois à 130° ; on peut regarder la température moyenne de 126° comme assez exacte.

La température du laboratoire ayant été de 23° lors des expériences,

on peut dire qu'une pression d'environ 8000 atm : abaisse le point de réaction de 2 Cu_2 O + 3 S de 126°—23, c'est à dire de près de 100°.

Enfin, pour me renseigner sur l'insuccès de la réaction de l'oxyde cuivrique avec le soufre (2 Cu O + 3 S), j'ai essayé de déterminer aussi le point de réaction de ce mélange. Je ne suis pas arrivé à une donnée précise parce que le soufre prend feu d'abord et que le mélange réagit alors à la faveur de la chaleur développée. Il est néanmonins établi que le point de réaction cherché doit être au dessus de 250° (point d'inflammation du soufre), c'est à dire beaucoup au dessus du point de réaction de l'oxyde cuivreux et du soufre (2 Cu_2 O + 3 S). Il est donc à supposer que la pression devrait être beaucoup plus considérable pour produire un effet avec le mélange *cuivrique* qu' avec le mélange cuivreux et que je serai resté en dessous de la valeur utile. On remarquera d'ailleurs, encore, que le système 2 Cu O + 3 S renferme beaucoup moins d'énergie potentielle que 2 Cu_2 O + 3 S; 16920 calories contre 30640, ou 1,8 fois moins; il est donc naturel qu'il faille un effort plus grand pour provoquer le changement chimique.

Je suis occupé de l'extension de ces expériences à d'autres systèmes chimiques, afin de vérifier la mesure dans laquelle les faits consignés dans cette note, doivent être généralisés.

Liége. Institut de chimie générale,
20 Septembre 1901.

MÉTHODE STATISTIQUE POUR LA DÉTERMINATION DE L'APEX DU MOUVEMENT SOLAIRE

PAR

J. C. KAPTEYN.

1. Supposons pour un moment les étoiles en repos et le soleil en mouvement. Ce mouvement du soleil se trahirait par des mouvements apparents, appelés *parallactiques*, des étoiles sur la sphère céleste, mouvements par lesquels toutes les étoiles s'éloigneraient d'un même point du ciel (Apex) vers lequel serait dirigé le mouvement réel du soleil.

Il est clair que dans l'hypothèse d'une fixité absolue des étoiles pour trouver la position de l'Apex en partant des mouvements observés des étoiles, on n'aurait qu'à prolonger les grands cercles suivant lesquels ces mouvements s'exécutent. Tous ces cercles se couperaient en deux points opposés de la sphère céleste, l'Apex et l'Antiapex.

2. Si nous abandonnons notre supposition qui n'est certainement pas réalisée dans la nature, et que nous considérons, outre le mouvement *apparent*, encore le mouvement *réel* des étoiles, nous pouvons faire l'hypothèse (*hypothèse H*) que dans ces mouvements *réels* toutes les directions sont également bien représentées.

On en déduit tout de suite:

a. Que les projections de ces mouvements sur la sphère céleste, mouvements que l'on appelle *particulières*, n'auront pas lieu non plus dans une direction plutôt que dans une autre.

b. Que les mouvements propres *observés*, qui ne sont autre chose que les résultantes des mouvements parallactiques et particuliers, seront distribués, dans chaque partie du ciel, symétriquent par rapport aux mouvements parallactiques.

3. De cette dernière propriété on tire la conclusion que, étant donné le m. p. (mouvement propre) observé d'un nombre suffisant d'étoiles, il sera possible d'assigner, pour un point quelconque de la sphère céleste, la direction du mouvement parallactique. Cette direction ne sera autre chose que le grand cercle par rapport auquel les m. p. des étoiles seront symétriquement distribués.

Aussitôt que l'on connaîtra la direction des mouvements parallactiques, on déterminera la position de l'Apex de la manière indiquée au paragraphe 1.

4. En réalité les choses ne se passeront pas aussi simplement. On ne peut pas s'attendre à ce que l'hypothèse H soit rigoureusement satisfaite pour les étoiles, en nombre nécessairement restreint, dont nous aurons à nous servir. De plus les m. p. de nos catalogues sont affectés d'erreurs d'observation nullement négligeables.

La conséquence nécessaire en sera qu'on ne pourra pas indiquer un point du ciel tel qu'en toute partie de la sphère les m. p. soient symétriquement distribués par rapport aux grands cercles tracés par ce point.

On ne pourra donc plus indiquer avec certitude la position de l'Apex et on devra se contenter de trouver une position plus ou moins plausible. Comme telle nous admettrons ici la position d'un point O, qui rende *minimum* la dissymétrie dans la distribution en question.

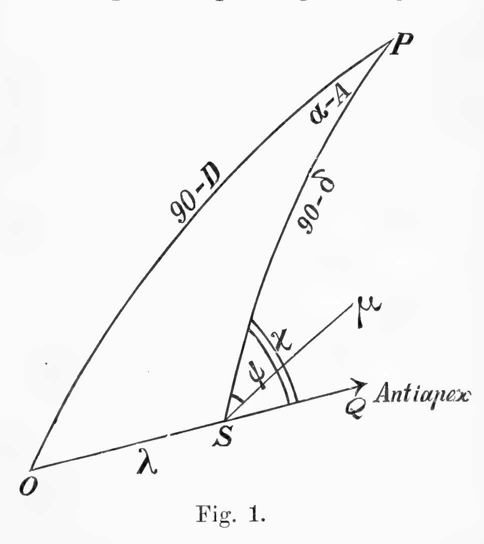


Fig. 1.

5. Pour préciser cette condition, soient sur la sphère céleste (fig. 1).

P le pôle Nord;

O (coord. A et D) une position approchée de l'Apex;

S (coord. α et δ) une étoile quelconque;

$\chi = PSQ$ l'angle de position du cercle SQ;

$S\mu = \mu$ le m. p. observé de S;

μ_α et μ_δ les m. p. en α et δ;
ψ l'angle de position du m. p. μ;
$\chi - \psi = \mu SQ$ l'angle que fait μ avec la direction vers l'Antiapex;
$\lambda = OS$ distance de S à l'Apex 0;
dA, dD les corrections cherchées des coordonnées de l'Apex O.

Nous considérerons un groupe d'étoiles situées dans une partie restreinte du ciel.

Pour abréger appellons valeurs *positives* de $\chi - \psi$ celles qui sont comprises entre 0° et 180°, *négatives* celles qui sont comprises entre 180° et 360°, ou ce qui revient au même, entre 0° et —180°.

Soient parmi les étoiles de ce groupe
P le nombre de celles pour lesquelles $\chi - \psi$ est positif;
N le nombre de celles pour lesquelles $\chi - \psi$ est négatif.

Comme mesure de la dissymetrie dans la distribution des directions du m. p. pour une partie restreinte du ciel, j'admettrai l'expression:

$$\Theta = \frac{P - N}{P + N} \tag{1}$$

Cette formule donne dûment $\Theta = 0$ dans le cas d'une parfaite symétrie, où évidemment $P = N$;

Elle atteint sa valeur maximum ou minimum $\pm$ 1 pour le cas où N ou $P = 0$ ce qui est très admissible. Cependant comme mesure de la dissymétrie, l'expression (1) est un peu grossière. On pourrait certainement en imaginer d'autres, plus compliquées qui tiendraient compte d'une manière plus ou moins parfaite de la manière dont sont distribués les angles $\chi - \phi$ sur *toute* la circonférence. Il vaudrait peut-être la peine d'essayer quelques unes de ces expressions. Si je ne l'ai pas fait jusqu'ici, c'est que j'ai craint de compliquer les calculs, qui sont justement d'une grande simplicité dans la mèthode exposée ici. D'aileurs, les résultats obtenus à l'aide de l'expression (1) sont déja des plus satisfaisants, comme on pourra le voir dans la suite.

Je me contente donc de déterminer la position de l'Apex par la condition que, pour les différentes régions du ciel, elle devra rendre les quantités Θ aussi petites que possible.

6. La dissymétrie Θ que l'on trouvera pour les m. p. observés ne dépendra pas seulement de la position que l'on adoptera pour l'Apex,

mais encore des erreurs introduites dans ces mouvements par l'observation. Outre les inconnues dA et dD, j'introduirai donc encore les quantités:

$d\mu_\alpha$ = correction systématique de tous les m. p. en ascension droite (correction de l'équinoxe);

$d\mu_\delta$ = correction systématique des m. p. en déclinaison.

On introduira ces quantités:

Soit comme des inconnues, dont on déduira la valeur par la même condition que celle qui fournira la valeur de dA et dD. Dans ce cas notre problème se ramènera à déterminer dA, dD, $d\mu_\alpha$, $d\mu_\delta$ de telle sorte que, pour les différentes régions du ciel, la valeur de Θ soit aussi petite que possible;

Soit comme de simples corrections dont on devra trouver la valeur d'une manière indépendante. On sera forcé de procéder de cette manière dans le cas où les données n'embrasseront que des m. p. considérables, puisque dans ce cas il est clair que l'on ne pourrait obtenir les inconnues $d\mu_\alpha$ et $d\mu_\delta$ que d'une manière par trop grossière.

Considérons d'abord le premier cas.

Supposons que le ciel soit divisé en un nombre convenable de parties et admettons pour plus de simplicité, pour un instant, que chaque partie contienne un même nombre d'étoiles.

Pour toutes les étoiles nous supposerons calculée la valeur de $\chi - \psi$, d'abord avec les valeurs A, D, μ_α, μ_δ des coordonnées de l'Apex et des composantes du m. p., ensuite avec les valeurs un peu variées $A + dA$, $D + dD$, $\mu_\alpha + d\mu_\alpha$ $\mu_\delta + d\mu_\delta$ de ces quantités. On en déduira, pour chacune des parties du ciel considérées, la valeur de

$$\Theta_0 \text{ et de } \Theta_0 + d\Theta = \Theta.$$

D'après ce qui précède nous adopterons pour valeurs les plus probables des quantités dA, dD, $d\mu_\alpha$, $d\mu_\delta$, celles qui rendent minumum la somme

$$\Sigma\, \Theta^2$$

On y arrive en écrivant pour chacune des parties considérées l'equation de condition

$$\Theta = 0,$$

qui revient à

$$(2) \qquad \frac{\partial\Theta}{\partial\mu_\alpha} d\mu_\alpha + \frac{\partial\Theta}{\partial\mu_\delta} d\mu_\delta + \frac{\partial\Theta}{\partial A} dA + \frac{\partial\Theta}{\partial D} dD = -\Theta_0,$$

et en résolvant ensuite l'ensemble de ces équations par la méthode des moindres carrés.

En réalité il serait un peu incommode de choisir les parties du ciel de telle manière que les nombres des étoiles contenus dans chacune d'elles fussent les mêmes. On se contentera donc de faire la division la plus commode, et de donner aux équations (2) des poids proportionels aux nombres des étoiles contenues dans les parties correspondantes.

Dans le second cas, où l'on ne désire introduire $d\mu_\alpha$ et $d\mu_\delta$ que comme des corrections, dont on cherchera à déterminer la valeur d'une manière indépendante, on n'a qu'à faire passer les deux premiers termes de (2) dans l'autre membre et de résoudre toutes ces équations (2) par rapport aux seules inconnues dA et dD.

7. Il s'agit maintenant de déterminer les dérivées qui entrent dans l'équation (2).

Si nous connaissions la distribution des vitesses linéaires propres des étoiles, c. à. d. si nous savions quelle fraction de la totalité des étoiles a une vitesse deux fois, trois fois, ... de moitié aussi grande etc que celle du soleil, il serait facile de déterminer ces dérivées [1]).

Dans l'état actuel de nos connaissances nous sommes forcés pour faire cette détermination de recourir aux observations.

La voie la plus directe est sans contredit celle qui consiste à calculer directement les valeurs des quantités Θ

1° à l'aide des valeurs $A,\ D,\ \mu_\alpha,\ \mu_\delta$;
2° „ „ „ „ $A+\varepsilon,\ D,\ \mu_\alpha,\ \mu_\delta$;
3° „ „ „ „ $A,\ D+\eta,\ \mu_\alpha,\ \mu_\delta$;
4° „ „ „ „ $A,\ D,\ \mu_\alpha+\theta,\ \mu_\delta$;
5° „ „ „ „ $A,\ D,\ \mu_\alpha,\ \mu_\delta+\varkappa$.

Soient Θ, Θ_1, Θ_2, Θ_3, Θ_4 les valeurs que l'on obtient dans ces cinq

[1]) On trouve tout ce qui est nècessaire à cette détermination dans un mémoire de mon frère et moi: *On the distribution of cosmic velocities*". Publ. of the Astr. Labor. at Groningen N°. 5.

cas. On aura, si les quantités arbitraires ε, η, θ, $\varkappa$ ont été choisies assez petites pour que leurs carrés puissent être négligés. [1])

$$\Theta_1 = \Theta + \frac{\partial \Theta}{\partial A}\varepsilon$$

$$\Theta_2 = \Theta + \frac{\partial \Theta}{\partial D}\eta$$

$$\Theta_3 = \Theta + \frac{\partial \Theta}{\partial \mu_\alpha}\theta$$

$$\Theta_4 = \Theta + \frac{\partial \Theta}{\partial \mu_\delta}\varkappa$$

d'où se déduisent tout de suite les dérivées cherchées.

J'ai appliqué cette méthode aux étoiles de BRADLEY (voir les résultats dans *Astr. Nachr.* Nos 3721—22, Methode I) avec cette seule différence qu'une correction de la précession y fut introduite au lieu d'une correction des m. p. en ascension droite.

On ne peut nier cependant, qu'à cause de la nécessité de calculer les $\chi-\psi$ en *cinq* suppositions différentes. l'application de cette méthode ne soit extrêmement laborieuse. Dans la discussion des étoiles de BRADLEY l'inconvénient n'était pas bien grand puisque les mêmes quantités devaient encore servir dans d'autres buts.

Pour les étoiles de PORTER au contraire, traitées aussi dans les *Astr. Nachr.* 3721—22, j'aurais été forcé de faire exprès encore quatre calculs des $\chi-\psi$. Ce travail par trop pénible m'a engagé à chercher à modifier la méthode de telle sorte qu'elle n'exigeat qu'un seul calcul de ces quantités. C'est cette modification, dont les résultats seuls ont éte communiqués dans les *Astr. Nachr.* [2]) que je me propose d'exposer ici.

8. Calcul de $\frac{\partial \Theta}{\partial A}$ et $\frac{\partial \Theta}{\partial D}$.

---

[1]) D'un autre coté cependant il ne faudra pas les choisir trop petites pour que les dérivées ne soient pas trouvées par trop incertaines.

[2]) En réalité la méthode qui va être exposé ici diffère légèrement de celle qui a servi pour déduire les résultats communiqués dans les *Astr. Nachr.* La consèquence en est que ces résultats eux mêmes ont été quelque peu modifiés.

Imaginons un nombre $P + N$ d'étoiles, toutes situées au point S du ciel, dont les m. p. soient μ_1, μ_2, ... ,

Représentons, comme auparavant, par P le nombre des étoiles pour lesquelles $\chi - \psi$ est *positif*, N le nombre de celles pour lesquelles cette quantité est négative.

Tout changement dans les $\chi - \psi$ fera en général varier les nombres P et N. Un changement dans la position de l'Apex O (fig. 1) fait varier la valeur de χ mais n'affecte en rien les ψ. On a donc.

$$\frac{\partial \Theta}{\partial A} = \frac{\partial \Theta}{\partial \chi} \frac{\partial \chi}{\partial A}$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial D} = \frac{\partial \Theta}{\partial \chi} \frac{\partial \chi}{\partial D}$$

Soit β le changement que subit χ; nous supposons β si petit que son carré est négligeable.

Soit ensuite

$$(3) \quad W_a^b = \frac{\text{nombre des } m.p. \text{ pour lesquels } \chi - \psi \text{ est compris entre } a \text{ et } b}{\text{nombre total des } m.\,p.}$$

Par l'accroissement β de χ, le nombre des étoiles dont le signe de $\chi - \psi$ passe de — à + sera W_0^β ou bien $\frac{1}{2}\, W_{-\beta}^{\beta}$; et celui des étoiles dont le signe de $\chi - \psi$ passe de + à — sera $W_{\pi-\beta}^{\pi}$ ou bien $\frac{1}{2}\, W_{\pi-\beta}^{\pi+\beta}$.

Le nombre P de valeurs positives $\chi - \psi$ augmentera donc de

$$\tfrac{1}{2}\left(W_{-\beta}^{\beta} - W_{\pi-\beta}^{\pi+\beta} \right)$$

tandis que N diminuera de la même quantité.

Il s'ensuit que:

$$(4) \qquad \frac{\partial \Theta}{\partial \chi}\beta = W_{-\beta}^{\beta} - W_{\pi-\beta}^{\pi+\beta}$$

de sorte que l'on aura

(5) $$\frac{\partial\Theta}{\partial A} = \frac{1}{\beta}\left(W_{-\beta}^{\;\beta} - W_{\pi-\beta}^{\pi+\beta}\right)\frac{\partial\chi}{\partial A}$$

(6) $$\frac{\partial\Theta}{\partial D} = \frac{1}{\beta}\left(W_{-\beta}^{\;\beta} - W_{\pi-\beta}^{\pi+\beta}\right)\frac{\partial\chi}{\partial D}.$$

9. Calcul de $\frac{\partial\Theta}{\partial\mu_\alpha}$ et $\frac{\partial\Theta}{\partial\mu_\delta}$

Considérons d'abord un groupe d'étoiles (fig. 2) ayant leurs m. p. SA, SB, SC, SD, SE..... égaux entre eux ($=\mu$). Les directions de ces mouvements seront changées par l'application d'une correction

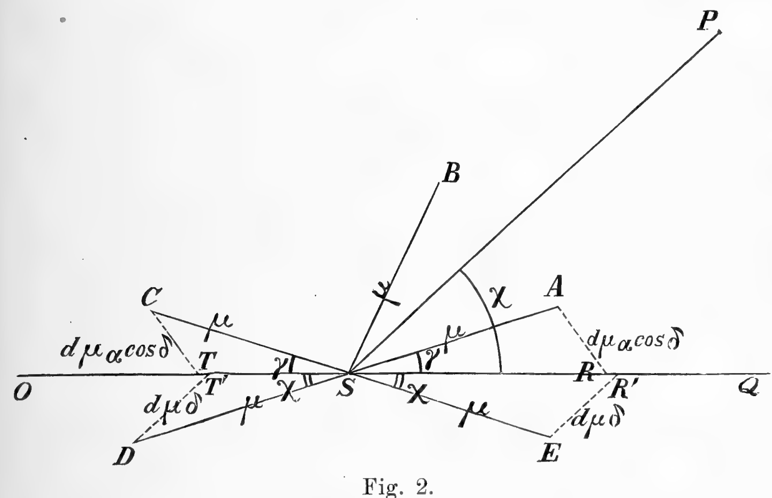


Fig. 2.

$d\mu_\alpha \cos\delta$ appliquée aux mouvements (en grand cercle) en ascension droite.

Soient SA et SC des mouvements tels que leurs résultantes avec $d\mu_\alpha \cos\delta$ soient précisément dirigées suivant les lignes SQ et SO vers l'Apex et l'Antiapex. Il est évident qu'il n'y aura de changement de signe de $\chi-\psi$ que pour les m, p. dont les directions sont comprises dans les angles ASQ et CSO.

Soit γ la grandeur de ces angles. On trouve leur valeur par la résolution d'un des triangles SAR ou SCT.

Négligeant les troisièmes puissances de γ on obtient:

(7) $$\gamma = \frac{\cos\chi}{\mu}\cos\delta\, d\mu_\alpha.$$

Par la correction $d\mu_\alpha$ (supposée positive) le nombre des $\chi - \psi$ positifs sera donc diminué de $W_0^{\gamma} + W_{\pi-\gamma}^{\gamma}$, ou, ce qui revient au même, γ étant une petite quantité, de

$$\tfrac{1}{2}\left(W_{-\gamma}^{\gamma} + W_{\pi-\gamma}^{\pi+\gamma}\right).$$

Le nombre des $\chi - \psi$ négatifs sera augmenté d'autant. Par conséquent

$$(8) \qquad \frac{\partial\Theta}{\partial\mu_\alpha} d\mu_\alpha = -\left(W_{-\gamma}^{\gamma} + W_{\pi-\gamma}^{\pi+\gamma}\right).$$

On verra de la même manière que la correction $d\mu_\delta$ des déclinaisons ne causera un changement de signe que pour les m. p. dont les directions sont comprises dans les deux angles QSF et OSD égaux à $\varkappa$, si

$$(9) \qquad \varkappa = \frac{\sin\chi}{\mu} d\mu_\delta$$

et que l'on a

$$(10) \qquad \frac{\partial\Theta}{\partial\mu_\delta} d\mu_\delta = W_{-\varkappa}^{\varkappa} + W_{\pi-\varkappa}^{\pi+\varkappa}.$$

Il est évident que, β, γ, $\varkappa$ étant considérés comme de petites quantités du premier ordre, les valeurs de $W_{-\beta}^{\beta} + W_{\pi+\beta}^{\pi+\beta}$, $W_{-\gamma}^{\gamma} + W_{\pi-\gamma}^{\pi+\gamma}$ $W_{-\varkappa}^{\varkappa} + W_{\pi-\varkappa}^{\pi+\varkappa}$ seront proportionnelles à β, γ, $\varkappa$.

Si donc on pose

$$(11) \qquad \begin{aligned} p &= \frac{1}{\zeta} W_{-\zeta}^{\zeta} \\ q &= \frac{1}{\zeta} W_{\pi-\zeta}^{\pi+\zeta} \end{aligned}$$

on aura

$$(12) \qquad \begin{aligned} \frac{\partial\Theta}{\partial\mu_\alpha} &= -(p+q)\frac{\cos\chi}{\mu}\cos\delta \\ \frac{\partial\Theta}{\partial\mu_\delta} &= +(p+q)\frac{\sin\chi}{\mu}. \end{aligned}$$

Pour étendre ces formules, qui ont été déduites dans le cas d'un groupe d'étoiles ayant le même m. p. au cas où cette condition de l'égalité des m. p. n'est pas remplie, on divisera les étoiles en groupes secondaires dans chacun desquels le m. p. aura une valeur déterminée, ou du moins compris entre des limites étroites. Pour chacune de ces groupes on formera la quantité $\frac{q+p}{\mu}$, et de toutes les quantités trouves de cette manière on prendra la moyenne en donnant des poids proportionnels aux nombres d'étoiles dans chaque groupe secondaire. Soit $\left(\frac{p+q}{\mu}\right)_0$ cette moyenne.

On verra sans peine que pour obtenir les valeurs de $\frac{\partial\Theta}{\partial\mu_\alpha}$ et de $\frac{\partial\Theta}{\partial\mu_\delta}$ pour le groupe entier, on n'aura qu' à substituer $\left(\frac{p+q}{\mu}\right)_0$ à $\frac{p+q}{\mu}$ dans les formules (12).

On aura donc en résumé, si les angles A, D, χ sont mesurés en dégrés

$$\frac{\partial\Theta}{\partial A} = \frac{p-q}{57°3\ldots}\frac{\partial\chi}{\partial A}$$

$$\frac{\partial O}{\partial D} = \frac{p-q}{57°3\ldots}\frac{\partial\chi}{\partial D}$$

(13)

$$\frac{\partial\Theta}{\partial\mu_\alpha} = -\left(\frac{p+q}{\mu}\right)_0 \cos\chi\cos\delta$$

$$\frac{\partial\Theta}{\partial\mu_\delta} = +\left(\frac{p+q}{\mu}\right)_0 \sin\chi$$

Les expressions pour χ, $\frac{\partial\chi}{\partial A}$, $\frac{\partial\chi}{\partial D}$ qui n' offrent pas la moindre difficulté, seront données dans la suite.

10. Reste à déterminer les quantités $p-q$ et $p+q$. Elles seront certainenent différentes en général pour les différentes valeurs de μ et de λ.

D'après ce qui a été dit précédemment, on ne saurait cependant les déduire théoriquement en fonction de ces variables, aussi longtemps qu'on ne connaît pas la loi de la distribution des vitesses linéaires des étoiles.

Il est facile au contraire d'obtenir leurs valeurs, pour toute partie du

ciel et pour toute valeur de μ, d'une manière empirique. Pour y parvenir (voir les formules (11) et (3)) on n'aura qu'à compter, pour les différentes valeurs de μ, le nombre des valeurs de $\chi - \psi$ comprises entre certaines limites de grandeur.

Ces nombres une fois obtenus, permettront le calcul des quantités $p - q$ et $\left(\frac{p+q}{\mu}\right)_0$ entrant dans les formules (13). On portera ensuite celles ci dans les équations de condition (2), dont la solution n'offrira plus dès lors aucune difficulté.

Dans ce qui suit je voudrais cependant considérer en particulier le cas important où l'on aura affaire à un groupe d'étoiles à m. p. *considérable.*

Pour ce cas je vais effectivement déduire les valeurs de $p - q$ et $p + q$ des données déja existantes. Il n'est pas douteux que dans la suite ces données seront améliorées et complétées. La conséquence en sera que les valeurs que nous allons déduire pourront être remplacées plus tard par d'autres meilleures. Il est à prévoir cependant que, du moins dans le cas où les valeurs cherchées de dA, dD, $d\mu_\alpha$, $d\mu_\delta$ seront petites, ces corrections n'auront qu'une influence assez faible en comparaison avec les erreurs probables inévitable de ces quantités.

11. Pour obtenir une notion claire de la manière dont varient les valeurs de $p + q$ et de $p - q$ avec λ et μ, sans chercher á déterminer leur valeur *précise*, j'ai fait un premier calcul, basé sur la presque totalité des étoiles de BRADLEY. J'ai exclu seulement les étoiles qui ont été observées incomplètement, toutes celles dont le mouvement propre corrigé fut trouvé 0″00 et la moitié de celles (les N^os pairs de BRADLEY) dont ce mouvement s'élevait à 0″01.

Les mouvements propres furent corrigés afin de les réduire à une précession plus petite d'un deux-millième de sa valeur, précession qui, aussi longtemps qu'on n'introduit pas de correction d'équinoxe approche de celle qui s'accorde le mieux avec les observations. Du reste le calcul a été basé sur la position adoptée

$$276^\circ + 34^\circ$$

de l'Apex [1]).

[1]) On trouvera es m. p. ainsi corrigés dans les „Publications of the Astronomical Labor. at Groningen. N°. 7. Comp B.

Pour ζ a été introduite la valeur 0.524 (=30′). Le dénombrement a fourni les valeurs du tableau suivant:

Tableau 1.

λ / μ	0° à 29° et 150° à 180°			30° à 39° et 140° à 149°			40° à 49° et 130° à 139°			50° à 59° et 120° à 129°			60° à 69° et 110° à 119°			70° à 79° et 100° à 109°			80° à 89° et 90° à 99°		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
0″01—0″02	14	10	80	10	13	63	14	8	62	14	15	88	22	6	89	8	12	72	7	12	61
0·03—0·04	14	11	71	10	4	43	13	4	56	32	8	90	48	7	105	48	9	113	32	6	87
0·05—0·08	10	7	56	10	2	38	11	3	49	35	1	82	33	4	97	45	3	115	46	4	110
0·09—0·16	12	2	41	13	2	37	18	3	48	26	3	68	32	2	69	31	4	75	35	5	87
0·17—0·32	2	1	6	5	2	22	9	2	26	13	0	26	15	2	42	16	0	38	20	0	46
0·33—0·64	3	0	11	1	0	7	4	0	8	2	0	9	4	0	17	8	0	18	9	0	19
0·65—1·28	1	0	5	1	0	4	1	0	4	0	0	1	3	0	5	1	0	3	3	0	7
1·20—2·56	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	1	0	1	1	1	0	1	1	0	1
≧ 2·57	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0
	56	31	270	50	23	218	70	20	253	122	27	365	158	22	426	158	28	435	153	27	418

Les colonnes contiennent:

I. le nombre des étoiles pour lesquelles $\chi - \psi$ est compris entre les limites 329°5 à 29°5.

II. le nombre des étoiles pour lesquelles $\chi - \psi$ est compris entre les limites 149°5 à 209°5.

III. le nombre total des étoiles.

Réunissant les nombres très minimes d'étoiles dont le m. p. surpasse 0″16 on en tire pour

$$\frac{\text{I} + \text{II}}{\text{III}} = 0{,}524\,(p + q) \quad \text{et} \quad \frac{\text{I} - \text{II}}{\text{III}} = 0{,}524\,(p - q)$$

les valeurs suivantes:

Tableau 2.

sin λ / μ	$\frac{I+II}{III} = 0{,}524\,(p+q)$							$\frac{I-II}{III} = 0{,}524\,(p-q)$						
	0,336	0,580	0,707	0,818	0,906	0,966	0,996	0,336	0,580	0,707	0,018	0,906	0,966	0,996
0″01—0″02	0,30	0.37	0,35	0,33	0,31	0,28	0,31	0,05	--0,05	0,10	--0,01	0,18	--0,06	--0,08
0·03—0·04	35	33	30	44	52	50	44	04	14	16	27	39	35	30
0·05—0·08	30	32	29	44	38	42	45	05	21	16	41^5	30	36^5	38
0·09—0·16	34	40^5	44	43	49	47	47	24	30	31	34	43^5	36	34^5
≧ 0·17	32	24	42	41	39^5	43	45	23	14	32	41	30	43	45
≧ 0·05	0,319	0,321	0,378	0,428	0,418	0,436	0,456	0,151	0,214	0,259	0,385	0,340	0,380	0,389
≧ 0·09	333	324	430	419	444	452	456	238	216	314	362	370	393	394

Nous avons remplacé l'argument λ par la valeur moyenne de sin λ.

De ce tableau je tire la

(I) *Conclusion* (conclusion que nous trouverons encore confirmée tout de suite) que les valeurs tant de $p+q$ que de $p-q$ ne varient plus sensiblement pour des valeurs de μ surpassant 0″09. [1])

Pour exprimer de quelle manière ces valeurs dépendent de λ, on remarquera que le mouvement parrallactique disparaît pour $\lambda = 0$, de sorte que pour cette valeur nous devons trouver une distribution uniforme des $\chi - \psi$. C'est à dire pour $\lambda = 0$

$$W_{-\zeta}^{\zeta} = W_{\pi-\zeta}^{\pi+\zeta} = \frac{\zeta}{\pi}$$

d'où

$$p = q = \frac{1}{\pi} = 0{\cdot}318$$

$$p + q = \frac{2}{\pi} = 0{\cdot}637 \qquad p - q = 0.$$

---

[1]) Nous prenons pour cette limite 0″09 parce que dans les receuils de mouvements propres considérables on ne fait entrer généralement que des mouvements supérieurs à cette valeur. Il est cependant facile de voir que l'on pourrait, sans grande erreur, abaisser encore cette limite, p. e. à 0″05.

Il est donc raisonnable de prendre

$$p + q = 0{,}637 + H' \sin\lambda$$
$$p - q = \qquad\qquad K \sin\lambda,$$

et on se convaincra sans peine qu'en effet les valeurs trouvées du tableau 2 sont assez bien représentées par ces formules, surtout si, comme cela semble désirable pour plusieurs raisons, on exclut les étoiles peu nombreuses tout près de l'Apex et de l'Antiapex.

Aucune difficulté réelle n'est d'ailleurs introduite par ces formules.. En attendant il me semble que l'on peut se permettre de simplifier encore la première de ces formules sans introduire d'erreur réellement importante. Car, d'après les formules (13) et (2) les quantités $p + q$ n'entrent que dans les termes dépendants de $d\mu_\alpha$ et $d\mu_\delta$. Il est évident que pour un groupe d'étoiles dont le m. p. surpasse 0″09 on ne pourra s'attendre à une détermination précise de ces quantités. Aussi n'introduirons nous ici ces termes, comme il a déjà été dit, que comme termes correctifs, dont l'influence sur dA et dD est relativement très peu importante. Il n'y a donc pas lieu d'exiger une extrême précision dans les coefficients $p + q$. Or, les valeurs du tableau 2 donnent 0.22 pour la valeur la plus probable de H'. Si donc on exclut les étoiles distantes de moins de 30° de l'Apex ou de l'Antiàpex, la formule $0.637 + H' \sin\lambda$ donnera des valeurs de $p + q$ variant de 0.75 à 0.86, valeurs qui ne s'éloignent de leur valeur moyenne que d'un quinzième environ de cette valeur.

J'admettrai donc en définitve les formes suivantes:

(14)
$$p + q = H$$
$$p - q = K \sin\lambda$$

et je trouve

(15) $$H = 0{,}82 \quad K = 0{,}72.$$

12. Ces valeurs de H et K sont cependant inadmissibles pour la raison que la valeur $\zeta = 30°$ n'est pas à considérer, même pour le problème qui nous occupe, comme une quantité dont il serait permis de négliger le carré. Aussi le calcul n'a-t-il été fait pour cette valeur de ζ que pour baser la conclusion (I) et celle exprimée par les équations (14) sur un nombre suffisant d'étoiles.

Reste à trouver pour H et K des valeurs acceptables.

Je les ai déduit:

1°. D'un calcul *définitif* des m. p. de Bradley de 0″05 ou plus.

Ce nouveau calcul est basé sur les données admises ou dérivées *Astr. Nachr.* N°s 3721—22.

Donc:

Correction pour équinoxe } celles de Newcomb.
Correction de la précession } (*Astr. Pap.* vol 8 part. 1 et 2).

Pour avoir les corrections des m, p. en déclinaison j'ai d'abord déduit ces corrections des données contenues dans Newcomb's *Catalogue of fundamental Stars* p. 231 er 234.

J'ai ensuite modifié les nombres trouvés de telle manière que les moyennes s'accordaient avec celles données *Astr. Nachr.* N°s 3721—22 tableau 4, dernière colonne. Enfin j'ai emprunté les coordonnées de l'Apex (1875).

$$A = 273°6 \qquad D = +29°5.$$

à ce même travail et j'ai calculé avec la valeur 0,183 (= 10°5) de ζ.

2°. Des étoiles de Porter (*Publ. Cincinn. Obs.* N°. 12) ayant un m. p. $\geqq$ 0″30 [1]). La précession employée, celle de O. Struve, fut diminuée d'une deux-millième partie de sa valeur; l'Apex fut placé à $A = 276°$, $D = +34°$ (Equin. de 1875).

J'ai trouvé les valeurs suivantes:

Tableau 3.

sin λ	Moyenne de *sin λ*	Bradley $\mu \geqq 0''050$ Nombre des $\chi - \psi$					Porter $\mu \geqq 0''30$ Nombre des $\chi - \psi$				
		0° à ± 10°5	±169°5 à 180°	0° à ± 180°	$p+q$	$p-q$	0° à ± 10°5	±169°5 à 180°	0° à ± 180°	$p+q$	$p-q$
0,00—0,49	0,336	12	5	123	0,75	0,31	8	3	79	0,76	0,34
0,50—0,59	545	5	0	65	0,42	0,42	3	0	42	0,39	0 39
0,60—0,69	645	16	1	99	0,94	0,83	10	1	59	1,02	0,84
0,70—0,79	745	13	3	122	0,72	0,45	10	0	68	0,80	0,80
0,80—0,89	845	49	1	248	1,10	1,06	21	0	113	1,02	1,02
0,90—1,00	966	109	12	624	1,06	0,85	79	2	417	1,06	1,01
		204	22	1281			131	6	778		

[1]) Pour la raison qui m'a conduit à exclure les *m. p* < 0″30 voir *Astr. Nachr.* N°. 3721.

Négligeant les etoiles pour lesquelles $\sin \lambda \leqq 0{\cdot}49$ et donnant des poids proportionnels aux nombres contenues dans la 5me et la 10me colonne je trouve:

		H	K
(16)	des étoiles de Bradley, $\mu \geqq 0''05$	0,985	0,95
(17)	„ „ „ Porter, $\mu \geqq 0''30$	0,984	1,08

3°. J'ai déterminé la valeur de K d'une autre manière encore. Les calculs dont les résultats ont été communiqués *Astr. Nachr.* Nos 3721—22 m'avaient fourni directement, d'après la methode expliquée ici au § 7, les valeurs de $\frac{\partial \Theta}{\partial A}$ et $\frac{\partial \Theta}{\partial D}$ pour les différentes régions du ciel et pour des valeurs différentes de μ.

Excluant les étoiles pour lesquelles $\sin \lambda \leqq 0{,}49$ je trouve, pour $\mu \geqq 0''04$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial A} = 0{\cdot}0153 \frac{\partial \chi}{\partial A} \sin \lambda$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial D} = 0{\cdot}0153 \frac{\partial \chi}{\partial D} \sin \lambda$$

d'où tout de suite, (voir formules (13) et (14)):

(18) étoiles de Bradley, $\mu \geqq 0''04$ $K = 0{,}877.$

Il nous faut encore estimer de combien nous avons à corriger les valeurs (16) et (18), pour obtenir ce que l'on aurait trouvé pour $\mu \geqq 0''09$, cas que nous considérons ici.

La table 1 contient des données bien suffisantes pour le calcul de ces petites corrections.

J'en déduis:

$$(p+q)_{\mu \geqq 0''09} = (p+q)_{\mu \geqq 0''04}$$

$$(p-q)_{\mu \geqq 0''09} = 1{\cdot}07\,(p-q)_{\mu \geqq 0''04} = 1{\cdot}04^5 (p-q)_{\mu \geqq 0''05}$$

Nous avons donc en définitive pour $\mu \geqq 0''09$

	H	K
par les étoiles de Bradley	0,985	1,00
„ „ „ „ Porter	0,984	1,08
par $\frac{\partial\Theta}{\partial A}$ et $\frac{\partial\Theta}{\partial D}$ (étoiles de Bradley.)		0,94

et j'adopterai finalement:

$$(19)\qquad \begin{aligned} H &= 0{\cdot}985 \\ K &= 1{\cdot}01 \end{aligned} \quad (\mu \geqq 0''09)$$

13. Substituons enfin les valeurs (13) et (14) dans les équations de condition (2). Elles prendront la forme

$$(20)\qquad -\frac{H\cos\chi\cos\delta}{\mu_0}\,d\mu_\alpha + \frac{H\sin\chi}{\mu_0}\,d\mu_\delta + \frac{K}{57{\cdot}3..}\sin\lambda\frac{\partial\chi}{\partial A}dA + \frac{K}{57{\cdot}3..}\sin\lambda\frac{\partial\chi}{\partial D}dD = -\Theta_0.$$

Dans ces équations:

(21) $\frac{1}{\mu_0}$ = moyenne arithmétique des $\frac{1}{\mu}$ pour toutes les étoiles qui ont contribué à la formation de chaque équation;

$$(22)\qquad \begin{aligned} \sin\lambda\frac{\partial\chi}{\partial A} &= \frac{\cos\lambda\sin D - \sin\delta}{\sin\lambda} \\ \sin\lambda\frac{\partial\chi}{\partial D} &= \frac{\cos\delta\sin\chi}{\cos D} \end{aligned}$$

comme on le trouve sans peine.

Nous pourrons considérer deux cas:

a. On divise les étoiles dont on dispose en groupes compris entre des limites déterminées de m. p.

b. On ne fait pas une telle division.

J'admettrai que la valeur de $\frac{1}{\mu_0}$, soit pour l'ensemble des étoiles

(2me cas), soit pour chaque groupe séparement (1r cas), ne varie pas d'un point du ciel à un autre [1]).

$\frac{1}{\mu_0}$ aura donc la même valeur dans toutes les équations appartenant au même groupe.

La forme des équations de condition fait voir que, pour un seul groupe, la séparation des inconnues $d\mu_\delta$ et dD doit être très incertaine. Elle sera tout à fait impossible si l'on a

$$(23) \qquad d\mu_\delta = \Delta \cos\delta.$$

Or une telle supposition est certainement bien plus plausible que la supposition $d\mu_\delta =$ constante pour toutes les déclinaisons, parce que, pour des raisons évidentes, l'erreur en déclinaison près du pôle sera petite pour la plupart des catalogues. On s'en convainct du reste par l'inspection des corrections systématiqus trouvées pour différents catalogues par AUWERS, BOSS, NEWCOMB, etc.

Adoptant donc cette forme et introduisant la valeur (22) de $\frac{\partial\chi}{dD}$, l'équation (20) prend la forme:

$$-\frac{H\cos\chi\cos\delta}{\mu_0}d\mu_\alpha + \frac{K}{57{\cdot}3..}\sin\lambda\frac{\partial\chi}{\partial A}dA + \sin\chi\cos\delta \left[\frac{H}{\mu_0}\Delta + \frac{K}{57{\cdot}3\ldots\cos D}dD\right] = \Theta_0$$

où il n'entre plus que *trois* inconnues. Posant pour abréger:

$$(24) \quad \begin{aligned} &\frac{H}{\mu_0}d\mu_\alpha &&= \frac{0{\cdot}985}{\mu_0}d\mu_\alpha &&= P \\ &\frac{K}{57{\cdot}3}dA &&= 0{\cdot}0176\,dA &&= Q \\ &\frac{H}{\mu_0}\Delta + \frac{K}{57{\cdot}3\ldots\cos D}dD &&= \frac{0{\cdot}982}{\mu_0}\Delta + 0{\cdot}0213\,dD &&= W \end{aligned}$$

on a

[1]) Pour la totalité des étoiles cela n'est certainement pas vrai. Les étoiles à m. p. très petit sont beaucoup plus nombreuses dans le voisinage de la voie lactée qu'ailleurs. Une telle différence n'existe cependant pas, du moins dans une mesure sensible, pour des m. p. aussi considérable que ceux que nous considérons ici (voir Zittingsverslagen der Kon. Ak. v. Wet. te Amsterdam, Jan. 1893).

$$(25) \quad -\cos\chi\cos\delta \,.\, P + \frac{\cos\lambda\sin D - \sin\delta}{\sin\lambda} \,.\, Q + \sin\chi\cos\delta \,.\, W = -\Theta_0$$

on tire la valeur des quantités λ et χ des formules

$$(26) \quad \begin{aligned} \sin\lambda\sin\chi &= \sin(\alpha - A)\cos D \\ \sin\lambda\cos\chi &= \cos(\alpha - A)\cos D\sin\delta - \sin D\cos\delta \end{aligned}$$

qui sont évidentes.

Remarque. L'impossibilité de déterminer à part les deux inconnues Δ et dD pour un groupe d'étoiles pour lequel $\frac{1}{\mu_0}$ a la même valeur en toute partie du ciel, ne se trouve démontrée ici que d'une manière approchée, et cela seulement pour des mouvements propres considérables. De plus cette propriété n'est que médiocrement intéressante, puisque, comme il a été dit, on ne déterminera pas avec avantage les corrections $d\mu_\alpha$ et $d\mu_\delta$ au moyen des équations de condition fournies par ces étoiles à mouvement considérable.

Beaucoup plus importante me semble la remarque suivante, d'ailleurs très évidente, qui se rapporte à des étoiles de mouvement faible aussi bien qu'à celles de mouvement considérable.

Pour un groupe quelconque d'étoiles, ayant toutes la même distance r au soleil, une correction $\Delta \cos\delta$ appliquée à tous les m. p. en déclinaison équivaut absolument à un mouvement fictif vers le Pole sud, avec une vitesse linéaire $r\Delta$, attribué au système solaire. Il s'ensuit que l'on représente les m. p. observes rigoureusement aussi bien par la supposition d'un mouvement solaire coincidant en grandeur et en direction avec la résultante du mouvement fictif $r\Delta$ vers le Pole sud et du mouvement solaire vrai, que par ce mouvement vrai du soleil même, combiné avec une correction $\Delta \cos\delta$ appliquée à tous les mouvements en déclinaison.

Il est facile d'étendre cette propriété à une groupe d'étoiles situées à des distances différentes du soleil, pourvu seulement que la parallaxe *moyenne* soit la même pour les différentes régions du ciel.

14. J'ai appliqué la méthode exposée aux étoiles de Porter (*Publ. Cincinn. Obs.* N° 12), ayant un m. p. $\geq 0''30$, qui avaient déja servi

pour les calculs du § 12. J'ai utilisé les donneés fournies par ces mêmes calculs, basés sur (comme il a été dit déja):

$$\text{précession} = \text{précession de O. Struve} \left(1 - \frac{1}{2000}\right)$$

$$A = 276^\circ \quad D = +34^\circ \text{ (equin. 1875)}$$

Je n'ai pas jugé utile de diviser les étoiles restantes en groupes, de m. p. différent. L'ensemble des étoiles conservées donne

$$(27) \qquad \frac{1}{\mu_0} = 2{\cdot}14 \quad (778 \text{ étoiles}).$$

Nous avons exprimé ici les μ en secondes d'arc. Il faudra donc exprimer les $d\mu_\alpha$ et $d\mu_\delta$ dans les équations (23) et (24) de la même manière.

J'ai divisé le ciel entier en 48 parties par les cercles horaires de 0^h, 3^h, 6^h . . . . 21^h et les cercles parallèles de -60°, -30°, 0, $+30^\circ$, $+60^\circ$. Quelques une de ces parties ne contenant que 1 à 3 étoiles ont été omises de même que les étoiles à trente dégres ou moins de l'Apex et de l'Antiapex.

28 étoiles distantes de l'Apex et de l'Antiapex d'un peu plus de 30°, mais situées dans les parties dont les centres ($7^h30^m - 15^\circ$, $16^h30^m + 45^\circ$, $19^h30^m + 15^\circ$, $19^h30^m + 45^\circ$) sont à peu de distance de ces points ont aussi été négligées par inadvertance.

En définitive 37 parties ont été employées avec un total de 662 étoiles.

Pour chaque partie les coefficients des équations de condition (25) furent calculés au moyen des coordonnées moyennes, données dans le tableau qui suit. Pour poids de chaque équation a été pris le nombre des étoiles qui ont contribué à sa formation.

Tableau 4.

α moyen	δ moyen	nombre d'étoiles	Equations de condition	Calc.	0—C.
1h30m	—52°	11	+ 0,12 *P* + 0,57 *Q* + 0,61 *W* = — 0,45	—0,03	—0,42
"	—15	41	+ 51 + 06 + 82 = — 32	— 08	— 24
"	+15	44	+ 58 — 31 + 78 = — 09	— 10	+ 01
"	+45	27	+ 40 — 60 + 58 = — 48	— 10	— 38
"	+70	11	+ 15 — 77 + 30 = — 45	— 09	— 36
4 30	—65	5	— 31 + 78 + 29 = —1,00	+ 01	—1,01
"	—15	22	+ 66 — 42 + 71 = + 0,09	— 10	+0,19
"	+15	26	+ 85 — 68 + 46 = — 38	— 08	— 30
"	+45	18	+ 65 — 78 + 29 = — 11	— 07	— 04
"	+70	8	+ 31 — 82 + 14 = 00	— 07	+ 07
7 30	+15	20	+ 93 — 76 — 28 = — 50	+ 01	— 51
"	+45	17	+ 69 — 80 — 17 = — 06	— 02	— 04
"	+70	5	+ 33 — 82 — 08 = + 1,00	— 04	+1,04
10 30	—15	20	+ 50 — 04 — 83 = — 0,10	+ 12	—0,22
"	+15	34	+ 65 — 40 — 72 = + 06	+ 08	— 02
"	+45	27	+ 48 — 64 — 52 = + 11	+ 03	+ 08
"	+70	5	+ 20 — 78 — 27 = + 60	— 02	+ 62
13 30	—51	8	+ 35 + 64 — 52 = 00	+ 13	— 13
"	—15	40	+ 60 + 31 — 77 = — 10	+ 14	— 24
"	+15	33	+ 51 — 06 — 82 = — 09	+ 12	— 21
"	+45	15	+ 20 — 48 — 68 = — 07	+ 05	— 12
"	+70	7	— 01 — 76 — 34 = + 43	— 02	+ 41
16 30	—70	3	+ 31 + 82 — 14 = — 33	+ 10	— 43
"	—45	7	+ 65 + 78 — 28 = + 14	+ 12	+ 02
"	—15	27	+ 85 + 68 — 46 = — 11	+ 15	— 26
"	+15	23	+ 66 + 42 — 71 = — 04	+ 15	— 19
"	+70	10	— 27 — 80 — 21 = — 20	— 05	— 15
19 30	—70	5	+ 33 + 82 + 08 = — 60	+ 07	— 67
"	—45	3	+ 69 + 80 + 17 = — 33	+ 07	— 40
"	—15	23	+ 93 + 76 + 28 = + 48	+ 06	+ 42
"	+70	8	— 32 — 82 + 13 = + 25	— 10	+ 35
22 30	—70	6	+ 20 + 78 + 27 = 00	+ 04	— 04
"	—45	17	+ 48 + 64 + 52 = + 06	00	+ 06
"	—15	35	+ 65 + 40 + 72 = — 09	— 03	— 06
"	+15	36	+ 50 + 04 + 83 = — 17	— 08	— 09
"	+45	11	+ 11 — 45 + 70 = — 64	— 12	— 52
"	+70	4	— 09 — 76 + 33 = — 50	— 11	— 39

De ces équations resultent les équations normales que voici

$$193{,}5\,Q - 8{,}8\,W = +15{,}70 + 18{,}0\,P$$
$$-8{,}8\,Q + 258{,}4\,W = -32{,}57 - 14{,}7\,P$$

d'où

$$Q = +0{,}076 + 0{,}091\,P \pm 0{,}056\ (E.P.)$$
$$W = -0{,}123 - 0{,}054\,P \pm 0{,}049\ (\ ,,\ )$$

Donc d'après les formules (24):

$$(28)\quad \begin{aligned} dA &= + 4^\circ 3 + 10{,}9\, d\mu_\alpha \qquad\qquad \pm 3^\circ 2\,(EP) \\ dD &= - 5{,}8 - \;\; 5{,}4\, d\mu_\alpha - 99\Delta \pm 2^\circ 3\,(EP) \end{aligned}$$

L'influence des erreurs $d\mu_\alpha$ et Δ est assez faible pour que l'on puisse se contenter d'une détermination assez grossière.

J'ai obtenu une telle détermination en comparant les m. p. de PORTER des étoiles entre $\delta = 0^\circ$ et $\delta = +5^\circ$ avec ceux de Boss dans le catalogue de l'*Astronomische Gesellschaft*. Ces derniers se rapportent au même système que les m. p. de AUWERS-BRADLEY.

Je trouve

m. p. Boss — m. p. PORTER = m. p. AUW.-BR. — m, p. PORTER
= — 0″0008 resp. + 0″010.

Pour AUWERS-BRADLEY j'accepte la correction $d\mu_\alpha$ qui résulte de la correction de l'équinoxe et de la précession d'après NEWCOMB, tandis que pour les $d\mu_\delta$ je déduis des valeurs trouvées *Astr. Nachr.* N° 3721 tableau 4, la valeur grossièrement approchée

$$- 0''006 \cos \delta.$$

Supposant donc que les différences en m. p. de déclinaison, Boss—PORTER, varient aussi proportionellement à cos δ, on a difinitivement (tenant compte de la correction que j'ai fait subir à la précession employée par PORTER).

$$(29)\qquad d\mu_\alpha \doteq + 0''018 \qquad \Delta = + 0''004$$

lesquelles substiteées en (28) donnent enfin:

$$(30)\qquad dA = + 4^\circ 5. \qquad dD = - 6^\circ 3$$

donc

$$(31)\qquad A = 280^\circ 5 \pm 3^\circ 2 \qquad D = + 27^\circ 7 \pm 2^\circ 3.$$

Ces valeurs diffèrent légèrement de celles obtenues *Astr. Nachr.* N° 3722 Methode I (PORTER).

Cela tient d'une part à la correction d'une petite erreur commise dans l'évalution de l'erreur systématique en déclinaisons, d'autre part à ce que la méthode a été un peu plus complètement développée.

15. La petitesse des erreurs probables, trouvées ici, aussi bien que de celles trouvées pour les étoiles de Bradley [1]) montre que la présente méthode, malgré sa grossièreté apparente, ne le cède que peu ou en rien aux autres méthodes.

Ensuite, et je crois que pour la question qui nous occupe on peut faire valoir ceci comme un avantage de la méthode, le résultat trouvé au moyen de la même méthode par les étoiles de Bradley [1])

$$dA = -1°6 \pm 1°3 \qquad dD = -6°8 \pm 1°4.$$

s'accorde d'une manière très satisfaisante avec celui trouvé ici pour les étoiles de Porter, ce qui veut dire que les faible m. p. conduisent à la même position de l'Apex que les mouvements très considérables.

Enfin: il peut se présenter de cas où le calcul est d'une simplicité toute particulière. Il en sera p. e. ainsi quand (comme c'était le cas pour moi pour les étoiles de Porter) on a deja calculé les valeurs de $\chi - \psi$ pour l'application d'une autre méthode ou dans quelque autre but.

Groningue, août 1901.

---

[1]) Voir: *Astr. Nachr.* N°. 3721, Tabelle 2 Meth. I. Bradley.

SUR LE MOUVEMENT ABSOLU

PAR

V. A. JULIUS.

En établissant les équations de la mécanique on a l'habitude de ne pas déterminer le milieu par rapport auquel on observe le mouvement, et l'on se contente de parler d'un certain système de coordonnées. Ce n'est pas seulement en développant les notions de mouvement, vitesse, accélération, force etc. que l'on raisonne ainsi, mais même quand on introduit dans la Mécanique certains résultats de l'expérience. Je considère comme de pareils résultats de l'expérience l'influence, découverte par Newton, que tout corps exerce sur un autre, et d'où l'on déduit la méthode de détermination de la masse, le theorème du parallélogramme des forces, le principe d'égalité d'action et de réaction, et l'existence d'un potentiel pour des forces réelles, ou, ce qui revient au même, la loi de la conservation de l'énergie.

Il est cependant facile de faire voir, et jamais personne n'a, à ma connaissance, attiré l'attention sur ce point, — que tous ces résultats empiriques ne peuvent s'appliquer qu' à un seul milieu, ou, si l'on veut, à un groupe de milieux entre lesquels existent certains rapports.

Prenez p. ex. le théorème de Coriolis. Supposez que le milieu A soit déterminé par le système de coordonnées, $\xi\ \eta\ \zeta$, et le milieu B par le système $x\ y\ z$; soient $\alpha\ \beta\ \gamma$ les coordonnées par rapport au système $x\ y\ z$, de l'origine du système $\xi\ \eta\ \zeta$; soient encore $a\ a'\ a''$ les cosinus directeurs de l'axe des ξ par rapport au système $x\ y\ z$, $b\ b'\ b''$ ceux de l'axe η, $c\ c'\ c''$ ceux de l'axe ζ. On a alors:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{d^2\alpha}{dt^2} + \xi\frac{d^2a}{dt^2} + \eta\frac{d^2b}{dt^2} + \zeta\frac{d^2c}{dt^2} + a\frac{d^2\xi}{dt^2} + b\frac{d^2\eta}{dt^2} + c\frac{d^2\zeta}{dt^2} + $$
$$+ 2\frac{d\xi}{dt}\frac{da}{dt} + 2\frac{d\eta}{dt}\frac{db}{dt} + 2\frac{d\zeta}{dt}\frac{dc}{dt},$$

et encore deux expressions analogues pour $\frac{d^2y}{dt^2}$ et $\frac{d^2z}{dt^2}$. Si nous considérons les milieux A et B comme des champs de force et si dans le champ A il existe un potentiel, ces équations montrent qu'il n'existe pas de potentiel dans le système B. Ce n'est que dans le cas où les cosinus directeurs sont indépendants du temps qu'il pourra exister un potentiel aussi bien dans le champ B que dans le champ A. Une remarque analogue peut être faite pour le théorème du parallélogramme des forces et relativement au principe de l'égalité d'action et de réaction.

Il est donc nécessaire de déterminer nettement le milieu auquel se rapporte la Mécanique. Comme tel on pourrait prendre le milieu déterminé par le centre de masse du système planétaire et des étoiles fixes. Il me semble toutefois qu'on se met mieux d'accord avec les développements actuels de la Physique, en choisissant pour tel milieu l'éther. Il est vrai que nous parlons encore toujours de la force qu'une particule P exerce sur une particule Q, nous nous servons donc encore du langage de l'action à distance, et d'ailleurs nous ne saurions faire autrement en ce moment. Mais l'idée se propage de plus en plus que toute action à distance s'exerce par l'intermédiaire de l'éther, et dans ces conditions il est clair que l'accélération qu'une particule P imprime à une autre Q est une accélération par rapport à l'éther.

A mon avis on devrait baser la Mécanique sur cette hypothèse que les théorèmes déduits de l'expérience ne sont vrais qu' aussi longtemps que l'on considère l'éther comme le milieu d'observation. Si l'on passe à un autre milieu, on devra recourir au théorème de Coriolis pour examiner ce qui se passe.

Et bien qu'il n'existât pas en réalité de mouvement absolu, dans le sens que nous accordons à ce mot, rien ne nous empêche de nous servir de cette expression abrégée pour désigner un mouvement par rapport à l'éther.

UEBER INTERFERENZTÖNE EINES GERÄUSCHES

VON

D. VAN GULIK.

Es wird wohl Jedem bekannt sein, dass die Lokomotive eines Zuges, der im Begriffe ist abzufahren, öfters einen fürchterlichen Lärm macht. Am meisten wird dieses Geräusch veranlasst von dem Dampf der aus dem Sicherheitsventile strömt. Schon oft hatte ich beobachtet, dass in diesem Geräusche ein Ton wahrzunehmen ist, dessen Höhe sich stetig ändert. Als ich aber neulich zufällig die Beobachtung machte, dass sich der Ton nur ändert, falls man sich auf dem Perrone *bewegt*, fing ich an das Phänomen genauer zu untersuchen.

Ich fand, dass der Ton um so höher ist, je weiter man von der Lokomotive entfernt ist und um so tiefer je näher man bei ihr steht; und dies führte mich schliesslich zu dem Gedanken, ob wir hier nicht mit einem Falle der von *Baumgarten* beobachteten Erscheinung, der Reflexion von Geräuschen in der Nähe der reflectirenden Wand, zu thun haben. Im ersten Bande von MÜLLER-POUILLET's Lehrbuch der Physik (§ 206, pag 732) werden einige Fälle dieser Erscheinung beschrieben. Zur Erklärung des Tones wird herbeigeführt, dass die Einzelimpulse des Geräusches sich durch die Reflexion alle nach einem selbigen sehr kurzen Zeitintervalle wiederholen. Es muss deshalb ein Ton gehört werden, der je nur zwei Schwingungen macht und welche eine Schwingungsdauer gleich dieser Zeitdauer hat. [1])

Es versteht sich, dass bei meiner Beobachtung am Bahnhof der Fuss-

[1]) Die Behauptung MÜLLER-POUILLET's, dass die Wellenlänge gleich dem Abstand des Ohrs von der Mauer ist, ist offenbar ein kleines Versehen.

boden die reflectirende Wand sein kann. Die Abhängigkeit der Tonhöhe von der Entfernung von der Maschine wäre dadurch, wenigstens qualitativ, schon erklärt. Andererseits aber müsste dann auch bei vertikaler Bewegung des beobachtenden Ohres die Tonhöhe sich ändern. Ich konnte mich aber sofort überzeugen, dass dies auch thatsächlich und in dem zu erwartenden Sinne, der Fall sei. Dass der Ton entschieden eine Folge der Reflexion ist, konnte ich noch auf die folgende Weise nachweisen. Ich legte horizontal auf den Perron ein grosses Brett an eine solche Stelle, dass die vom Brette reflectirten Wellen in das Ohr gelangten; wenn nun die Schallquelle und das Ohr ruhig standen und das Brett (seine horizontale Lage beibehaltend) in die Höhe gehoben wurde, so erhöhte sich der Ton. Auch wenn das Brett aus der horizontalen Lage in einen schrägen Stand gebracht wurde, änderte sich der Ton.

Die Erscheinung interessirte mich genügend um einige messende Versuche anzustellen, welches mir durch das freundliche Entgegenkommen der hiesigen Bahnhofsbeamten ermöglicht wurde. Ich suchte auf dem Perrone wiederholt diejenige Stellen, an welchen die Töne c' und c'' gehört wurden, und berechnete aus einigen direkt ausgemessenen Abständen die Wegdifferenzen. Weil bei dieser Berechnung vorausgesetzt wurde, dass sich die virtuelle Schallquelle der reflektirten Wellen senkrecht unter der wirklichen Schallquelle befand, der reflektirende Fussboden aber eine unregelmässige Wölbung hatte, waren die ersten Resultate nur ziemlich befriedigend. Deshalb wiederholte ich die Experimente auf solche Weise, dass die Reflexion an dem oben erwähnten Brette stattfand, welches ganz flach war und genau horizontal gestellt wurde. Die Resultate stimmten nun möglichst gut mit den vorausberechneten Werten, denn ich erhielt nunmehr Ungleichheiten, welche Intervallen entsprechen, die im Geräusche gar nicht mehr wahrzunehmen sind. Ich erhielt die Mittelwerte der Wegdifferenzen:

Ton	Wirkliche Wellenlänge.	Gemessene Wegdifferenz.
c'	133	136 cM.
c''	66,5	69 „

Die Zahlen für c'' erhielt ich jetzt, indem ich mich an der Stelle,

wo ich aufrecht stehend den Ton c' hörte, bückte bis der Ton c'' gehört wurde.

Weiter habe ich messende Versuche angestellt in der Nähe eines kleinen Wasserfalles, wo ich die *Baumgarten*'sche Erscheinung hervorrief indem die Schallwellen des Geräusches von einem vertikalen Brette senkrecht reflektirt wurden. Das eine Ohr (das andere war verschlossen) näherte ich der reflektirenden Wand und entfernte es wieder bis derselbe Ton, als der einer Stimmgabel gehört wurde. Alsdann wurde der Abstand des Ohres von der Wand gemessen; es ergab die Mittelwerte:

Ton	Wirkliche Wellenlänge.	Gemessene Abstand.
a'	2×40	41
c''	2×33	34

2. Wenn die Resultate dieser Versuche nun auch in ganz befriedigender Weise mit der erwähnten Auffassung des Phänomens stimmen, so schien es mir dennoch erwünscht, das Entstehen von Tönen durch einfach wiederholte Impulse beliebiger Art, etwas genauer zu studiren.

Betrachten wir zunächst den Fall eines unser Ohr unmittelbar, d. h. ohne irgend welche Reflexion oder sonstige Wiederholung, treffenden beliebigen Geräusches. Erfahrungsmässig giebt es manchmal Geräusche — so das Ventilgeräusch der Dampfmaschine und das Rieseln eines Baches oder Wasserfalles — wo der Vorgang, welcher Ursache des Geräusches ist, wohl etwas ganz unregelmässiges ist, während dennoch das Geräusch als Ganzes eine nahezu constante Empfindung hervorruft, an der sich eine bestimmte Klangfarbe, bisweilen sogar eine Tonhöhe, erkennen lässt.

Man denke sich die Wellenbewegung in der Nähe des Ohres characterisirt durch die momentane Erhöhung u des Luftdruckes, welche eine zwar unbekannte und i. A. sehr complicirte Funktion

$$u = f(t)$$

der Zeit sein möge. Wir betrachten diese Funktion zunächst während des Zeitintervalles von $t = t_1$, bis $t = t_1 + \tau$, welches so klein ge-

nommen wird, dass die Reize, welche das Gehörorgan während derselben durch die Luftbewegung erleidet, eben nicht mehr gesondert, sondern *insgesammt*, empfunden werden [1]); sagen wir, dass es etwa zu 0,1 Sek. gewählt wird.

Während dieses Zeitintervalles sei die Funktion, nach Fourier entwickelt, als:

$$u = f(t) = \sum_{n=1}^{n=\infty} \left(A_n \sin n \frac{2\pi t}{\tau} + B_n \cos n \frac{2\pi t}{\tau} \right)$$

vorzustellen, wo das constante Glied, das eigentlich noch hinzugefügt werden müsste, vernachlässigt wird in der Voraussetzung dass die Luftverdichtung u angenähert gleichviel positiv wie negativ ausfällt während des betrachteten Zeitintervalles.

Vernachlässigen wir die Intensitätsverringerung so wiederholt sich diese Funktion nach Reflexion auf vollkommen dieselbe Weise nach der kleinen Zeitdauer θ. Es superponiert sich dann über $f(t)$ eine andere Funktion

$$u_1 = f(t-\theta) = \sum_{n=1}^{n=\infty} \left(A_n \sin n \frac{2\pi(t-\theta)}{\tau} + B_n \cos n \frac{2\pi(t-\theta)}{\tau} \right) {}^{2)}$$

Die resultirende Erhöhung des Luftdruckes U wird also:

$$U = u + u_1 = \sum_{n=1}^{n=\infty} \left[A_n \left(\sin n \frac{2\pi t}{\tau} + \sin n \frac{2\pi(t-\theta)}{\tau} \right) + B_n \left(\cos n \frac{2\pi t}{\tau} + \cos n \frac{2\pi(t-\theta)}{\tau} \right) \right] =$$

$$\sum_{n=1}^{n=\infty} \left[\left(A_n \sin n \frac{2\pi(t-\frac{1}{2}\theta)}{\tau} + B_n \cos n \frac{2\pi(t-\frac{1}{2}\theta)}{\tau} \right) \times 2 \cos n \frac{\pi\theta}{\tau} \right]$$

---

[1]) Vergl. die Arbeit von WIND über die Anwendung der FOURIER'schen Reihenentwickelung in der Optik (Physik. Zschr. 2, p. 189, 1900) und insbesondere § 4 desselben.

[2]) Diese Entwickelung wird eigentlich nicht für das ganze Zeitintervall zwischen t_1 und $t_1 + \tau$, sondern nur von $t_1 + \theta$ bis $t_1 + \tau$ anwendbar sein. Dies wird aber unsre Schlussfolge im grossen Ganzen nicht hinfällig machen, wenn wir uns auf Fälle beschränken, wo θ immer klein ist gegen τ (vergl. WIND l. c. § 3).

Diese Gleichung für U weicht von der ursprünglichen Gleichung für u nur in zwei Hinsichten ab. Erstens ist eine Phasenverschiebung eingetreten, welche hier ganz ausser Betracht bleiben kann. Weiter ist ein Koëffizient hinzugekommen, welche natürlich die Maxima von U bestimmt. Für diese ist also

$$\cos n \frac{\pi \theta}{\tau} = \pm 1$$

woraus:

$$\frac{\tau}{n} = \infty, \frac{\theta}{1}, \frac{\theta}{2}, \frac{\theta}{3}, \text{ u. s. w.}$$

Weil aber $\frac{\tau}{n}$ die Vibrationsdauer ist, erhalten wir den Schluss, dass die Reflexion, die ganze Tonreihe von den Perioden $\frac{\theta}{1}, \frac{\theta}{2}, \frac{\theta}{3}$ u. s. w. in das Geräusch hineintragen wird, soweit wenigstens diese Reihe fällt innerhalb des Tongebietes, wo die Intensität des Geräusches an sich, d. h. ohne Reflexion, schon nicht zu gering ist.

Es wäre gewiss interessant gewesen, nachzuweisen ob dieser Schluss völlig durch die Erfahrung bestätigt werden kann. Ich hatte gehofft dies mit Hülfe von Resonatoren zu erreichen, diese Versuche sind aber leider fehl geschlagen, weil die Ballone weder beim Wasserfalle, noch auf dem Perrone des Bahnhofes an den richtigen Stellen besonders stark resonirten. Wohl aber ist es mir gelungen in dem durch die Reflexion modifizirten Geräusche, die Anwesenheit einiger der natürlichen Obertöne direkt mit dem Ohre zu erkennen. So hörte ich beim Wasserfall das a' nicht nur in 41, sondern auch in 83 cm. Entfernung von der Wand, indem aus der Rechnung hervorgeht, dass dieser Ton als erster Oberton in 80 cm. Entfernung auftreten muss. Ebenso hörte ich das c'' nicht nur in 34, sondern auch in 67 cm. Entfernung, indem die Rechnung ergiebt, dass dieser Ton in 67 cm. Entfernung als erster Oberton erscheinen muss. Weiter gelang er mir in 67 cm. Entfernung den Grundton c' und den zweiten Oberton g'' zu erkennen und schien es mir bisweilen, dass auch ein e hörbar sei, allerdings ohne dass ich feststellen konnte, dass dies der vierte Oberton e''' war.

Die beim Wasserfall beobachteten Töne lassen sich folgenderweise in eine Tabelle zusammenfassen:

Töne	Entfernung.	
	Ausmessung.	Berechnung.
c''	34	33
a'	41	40
c', c'', g'', e''' (?)	67	67
a'	83	80

Bei der Dampfmaschine am Bahnhofe war die Beobachtung von Obertönen noch schwieriger, ich konnte hier nur die Anwesenheit des ersten Obertones feststellen. Wenn man erwägt, wie schwer bei diesen Erscheinungen eine genaue Tonbestimmung ist, dass man z. B. den Ton fast nur unterscheidet bei Bewegung, also durch seine Aenderung, so darf gesagt werden, dass die Beobachtung zweifelsohne die Theorie bestätigt hat.

3. Zum Schluss will ich noch bemerken, dass das Phänomen am Bahnhofe als das akustische Analogon des Fresnel'schen, oder besser des *Lloyd*'schen Spiegelversuches aufgefasst werden kann.

Betrachten wir zunächst den Fall einer in der Nähe der reflectirenden Wand *harmonisch* schwingenden Quelle in Q mit seinem Spiegelbilde in Q^1. Die Wellenbewegung wird um die Achse QQ^1 allseitig symmetrisch angeordnet sein; es genügt daher nachzusehen, welche Schallverteilung in einer Meridianebene stattfindet.

In jedem Punkte P wirken zwei Schallstrahlen QP und Q^1P zusammen, und superponiren sich zu jeder Zeit die auf den beiden Wegen dahin gelangenden Luftdruckerhöhungen. Beträgt die Wegdifferenz eine gerade Zahl halber Wellenlängen so findet eine maximale Verstärkung des Tones statt; beträgt sie eine ungerade Zahl halber Wellenlängen, so heben die beiden Componenten sich, soweit Intensitätsunterschiede vernachlässigt werden können, gegenseitig auf. Denken wir uns in der Meridianebene die Hyperbel gezeichnet, welche die geometrische Orte sind der Punkte, wo die erwähnte Wegdifferenz ein gerades, bezw. ungerades Vielfache einer halben Wellenlänge ist, so veranschaulichen diese gewissermassen Knoten — bezw. Bauch-linien. Die Luftdruck-

schwankungen, und daher die Schallstärke, sind in den Knotenlinien maximal, in den Bauchlinien minimal.

Wenn nun Q nicht eine einzige Art, sondern ein Gemisch harmonischer Schwingungen verschiedener Perioden aussendet, so legen sich die Knoten- und Bauchlinien dieser Töne neben einander und jeder Knotenlinie aus dem vorigen einfachen Falle, wird sich zu einem ganzen, allerdings sehr unreinen Spektrum, ausdehnen. Die Spektren werden Bandenspektren sein, wenn nur wenige deutlich verschiedene Perioden in der Quelle anwesend sind; continuirliche Spektren aber, wenn die Perioden continuirlich an einander schliessen.

Kehren wir jetzt zurück zu unserem Falle der Reflexion eines Geräusches. Letzteres kann man wohl nicht in jeder Beziehung als ein constantes Gemisch harmonischer Schwingungen auffassen, aber wenn wir berechnen, welche Beobachtung unser Gehörorgan an irgend einer Stelle des Raumes machen wird, so können wir — so lange wenigstens die Wegdifferenzen klein sind gegen die Zeitdauer τ [1]) — *diese Rechnung* ausführen als ob die harmonischen Schwingungen, welche den einzelnen Gliedern der *Fourier*'schen Reihe entsprechen (in der sich die Zustandsfunktion der Quelle während der Zeitdaner τ entwickeln lässt) unabhängig unter sich von der Quelle ausgesandt würden. In Bezug auf die betrachtete spektrale Zerlegung ist also ein beliebiges Geräusch einem Gemisch lauter harmonischer Schwingungen gleichwertig. Wir können deshalb sagen, dass die Töne des Geräusches, wie die Farben des weissen Lichtes beim *Lloyd*'schen Spiegelversuche, räumlich getrennt werden, und eine Art Tonspektrum bilden.

---

[1]) Vergl. die vorige Fussnote.

QUELQUES REMARQUES SUR L'APPLICATION DE LA THÉORIE DES ÉLECTRONS À L'AUGMENTATION DE LA RÉSISTANCE ÉLECTRIQUE DANS UN CHAMP MAGNÉTIQUE ET AU PHÉNOMÈNE DE HALL

(Communication n° 72 du laboratoire de physique à Leiden)

PAR

E. VAN EVERDINGEN Jr.

---

1. Les théories de la conductibilité électrique et thermique dans les métaux, exposées par MM. RIECKE [1]) et DRUDE [2]) partent toutes deux de l'hypothèse que la conduction s'opère par le mouvement de petites particules chargés, ou d'électrons comme M. DRUDE les appelle; toutes deux supposent que ces électrons ce meuvent librement comme les molécules d'un gaz dans la théorie cinétique. M. DRUDE suppose en outre que l'énergie cinétique moyenne d'un électron est égale à celle d'un molécule gaseux dans les mêmes circonstances.

M. RIECKE surtout s'est soigneusement occupé du mouvement irrégulier naturel des électrons au point de vue de la conductibilité. Cependant, après avoir évalué la vitesse moyenne que l'électron acquiert sous l'influence d'un champ électrique MM. RIECKE et DRUDE n'ont plus considéré ce mouvement irrégulier dans l'étude des phénomènes galvanomagnétiques et thermo-magnétiques; ils agissent donc comme si l'électron n'avait pas d'autre mouvement que celui dû au champ électrique.

Sans doute qu'en agissant ainsi ils étaient convaincus que l'influence de ce mouvement disparaîtrait dans les résultats finaux, et moi même j'avais longtemps partagé cette opinion jusqu' à un certain point. Récemment mon attention fut cependant attirée sur la déduction de l'accroissement de résistance chez le bismuth dans un champ magnétique, publiée par M. J. J. THOMSON [3]) dans les Rapports présentés au Congrès

---

[1]) *Wied. Ann.* 66, p. 353 et 545, 1898.
[2]) *Ann. der Physik* 1, p. 566, 3, p. 369, 1900.
[3]) *Rapports* etc. III, p. 138, 1900.

International de Physique, Paris, 1900. M. THOMSON applique les équations connues du mouvement d'un électron, dans un champ magnétique perpendiculaire au champ électro-statique, au cas particulier d'un électron commençant le libre parcours avec une vitesse parallèle à la direction de la force électrique; il trouve pour le rapport des chemins parcourus parallèlement à la force électrique dans l'intervalle de temps entre deux collisions, avec et sans champ magnétique, l'expression

$$1 - \frac{1}{3} H^2 u_0^2$$

H désignant la force magnétique, u_0 la vitesse acquise sous l'influence du champ électrique d'intensité $= 1$. De ce resultat il conclut à une augmentation de résistance relative, égale à $\frac{1}{3} H^2 u_0^2$.

On pourrait faire l'objection qu'un cas particulier ne suffit pas pour justifier cette conclusion; mais il y a une objection plus grave: c'est que l'intervalle de temps entre deux collisions dans le champ magnétique doit différer de celui en dehors du champ. C'est pourquoi j'ai essayé de refaire cette déduction, en considérant le mouvement irrégulier d'après l'exemple de M. RIECKE; je suis arrivé ainsi à ce résultat inattendu: *qu'on devrait observer non une augmentation de résistance, mais une diminution, et qu'en vertu d'un tel mouvement la force magnétique n'occasionnerait pas d'effet* HALL.

2. Le travail suivant est basé en quelque sorte sur un autre publié dans ces Archives et intitulé: „Ueber eine Erklärung der Widerstandszunahme im Magnetfelde und verwandter Erscheinungen in Wismuth" [1]; j'y emprunte les notations suivantes. La force électrique X est supposée parallèle à l'axe des x, la force magnétique H parallèle à l'axe des z; l'électron aura la charge e et la masse m. Les composantes de la vitesse au moment $t = 0$ seront v_{x0}, v_{y0}, v_{z0}, la position à ce moment: x_0, y_0, z_0. Pour abréger je pose $\frac{Xe}{m} = a$, $\frac{He}{m} = b$. Dans ces conditions, la solution des équations du mouvement peut s'écrire

---

[1]) *Archives Néerl.* (2), 5, 453—466, 1900. *Comm. Phys. Lab. Leiden* n° 63.

$$x - x_0 = \left(\frac{v_{y0}}{b} + \frac{a}{b_2}\right)(1 - \cos bt) + \frac{v_{x0}}{b} \sin bt$$

$$y - y_0 = -\frac{a}{b} t + \left(\frac{v_{y0}}{b} + \frac{a}{b^2}\right) \sin bt - \frac{v_{x0}}{b} (1 - \cos bt)$$

$$z - z_0 = v_{z0}\, t.$$

Considérons un groupe d'électrons parcourant sans collisions, dans l'intervalle d'une seconde, un chemin compris entre λ et $\lambda + d\lambda$, et ayant une vitesse initiale égale à v. La somme des déplacements parallèles à l'axe des x, c. à. d. des $x - x_0$, au bout de ce libre parcours, nous procurera la contribution au courant électrique de ce groupe; la somme des $y - y_0$ donnera l'effet HALL.

Le nombre des électrons doués d'une vitesse initiale formant avec l'axe des x un angle compris entre Φ et $\Phi + d\Phi$ sera $\frac{1}{2} n \sin \Phi \, d\Phi \, d\lambda$, si $n d\lambda$ est le nombre total des électrons dans ce groupe. Cette expression ne saurait servir à l'intégration des termes contenant v_{y0}: un examen spécial montre cependant que la contribution de ces termes s'annule, et nous ne nous en occuperons donc plus.

Afin de rendre possible l'intégration il nous faut exprimer t en fonction de Φ. Le libre parcours étant par supposition λ, on a

$$\lambda^2 = (x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2$$

$$= \frac{a^2}{b^2} t^2 + 2\left(\frac{v_{x0}{}^2}{b^2} + \frac{v_{y0}{}^2}{b^2} + \frac{a^2}{b^4} + \frac{2\, a v_{y0}}{b^3}\right)(1 - \cos bt) -$$

$$- 2\frac{a}{b}\left(\frac{v_{y0}}{b} + \frac{a}{b^2}\right) t \sin bt + 2\frac{a}{b}\frac{v_{x0}}{b} t (1 - \cos bt) + v_{z0}{}^2 t^2.$$

Il n'existe évidemment pas de solution générale. Cherchons cependant une solution approchée dans un cas réalisable chez le bismuth. Dans le travail mentionné ci-devant nous avons posé $X = 2.10^5$, $H = 10^4$, et $\frac{e}{m} = 10^7$, λ serait de l'ordre de grandeur 10^{-7} [1]). Il suit de là que $a = 2.10^{12}$, $b = 10^{11}$; la vitesse moyenne devient alors environ 10^7. La première approximation donne $t = \frac{\lambda}{v}$; on voit que bt sera très petit

[1]) *Arch. Néerl.* (2), 5, 445, 1900. La valeur de λ calculée par M. THOMSON: $\lambda = 10^{-4}$, me paraît extrêmement improbable.

(environ 10^{-3}) et qu'en développant en série les sinus et cosinus un petit nombre de termes suffiront. Conservant seulement les termes les plus importants, on trouve :

$$\lambda^2 = t^2 \left(v^2 + a\, v\, t \cos \Phi - \frac{1}{12} v^2 b^2 t^2\right)$$

Dans le deuxième et troisième terme on substitue $t = \frac{\lambda}{v}$; ainsi

$$\lambda^2 = t^2 \left(v^2 + a\, \lambda \cos \Phi - \frac{1}{12} b^2 \lambda^2\right)$$

Posons pour abréger $v'^2 = v^2 - \frac{1}{12} b^2 \lambda^2$, alors

$$t = \frac{\lambda}{v'} \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \frac{a\lambda}{v'^2} \cos \Phi} = \frac{\lambda}{v'} (1 - p \cos \Phi)$$

où $p = \frac{1}{2} a \frac{\lambda}{v'^2}$, une quantité très petite pour les grandes valeurs de v'. La limite au-delà de laquelle v' ne serait plus suffisamment rapproché de v, $v = 10^4$, est en même temps celle où bt deviendrait égal à 1, de sorte que le développement des sinus et cosinus ne convergerait plus rapidement. Nous reviendrons plus tard sur cette limite.

3. Procédons maintenant à l'intégration. On trouve pour s_λ, le déplacement parallèle à l'axe des x

$$s_\lambda = \int_0^\pi \frac{1}{2} n d\lambda \frac{v_{x0}}{b} \sin bt \sin \Phi\, d\Phi + \int_0^\pi \frac{1}{2} n d\lambda \frac{a}{b^2} (1 - \cos bt) \sin \Phi\, d\Phi$$

(le terme en v_{y0} s'annule après l'intégration).

$$s_\lambda = \frac{1}{2} n\, d\lambda \frac{v}{b} \int_0^\pi \sin\left(b \frac{\lambda}{v'} (1 - p \cos \Phi)\right) \sin \Phi \cos \Phi\, d\Phi +$$

$$+ \frac{1}{2} n\, d\lambda \frac{a}{b^2} \int_0^\pi \left[1 - \cos\left(\frac{b\lambda}{v'} (1 - p \cos \Phi)\right)\right] \sin \Phi\, d\Phi$$

$$= \frac{nv}{b} d\lambda \left\{ \frac{v'}{b\lambda p} \cos \frac{b\lambda}{v'} \cos \frac{b\lambda}{v'} p - \frac{v'^2}{b^2 \lambda^2 p^2} \cos \frac{b\lambda}{v'} \sin \frac{b\lambda}{v'} p \right\} +$$

$$+ \frac{na}{b^2} d\lambda \left(1 - \frac{v'}{b\lambda p} \cos \frac{b\lambda}{v'} \sin \frac{b\lambda}{v'} p\right)$$

En développant les sinus et cosinus, et conservant seulement les premières termes, on trouve après avoir remplacé p par $\frac{1}{2} a \frac{\lambda}{v'^2}$

$$s_\lambda = -\frac{1}{6} n\, d\lambda \frac{v}{v'} a \frac{\lambda^2}{v'^2}\left(1 - \frac{1}{2} \frac{b^2\lambda^2}{v'^2}\right) + \frac{1}{2} n\, d\lambda\, a \frac{\lambda^2}{v'^2}\left(1 - \frac{1}{12} \frac{b^2\lambda^2}{v'^2}\right)$$

Pour $b = 0$, on obtient la valeur du déplacement en dehors du champ magnétique; n aussi à alors une valeur différente, que nous désignerons par n_0 ; donc,

$$s_{\lambda\,0} = -\frac{1}{6} n_0\, d\lambda\, a \frac{\lambda^2}{v^2} + \frac{1}{2} n_0\, d\lambda\, a \frac{\lambda^2}{v^2} = \frac{1}{3} n_0\, d\lambda\, a \frac{\lambda^2}{v^2}.$$

Pour trouver la différence entre n et n_0, il suffit de chercher les valeurs différentes de l'intervalle moyen entre deux collisions. Comme $t = \frac{\lambda}{v'}(1 - p \cos \Phi)$ on voit immédiatement que la valeur moyenne pour toutes les valeurs de Φ est simplement $\frac{\lambda}{v'}$. Ainsi pour ce groupe le nombre des collisions par seconde et par électron est égal à $\frac{v'}{\lambda}$, tandis que en dehors du champ magnétique ce nombre est $\frac{v}{\lambda}$, d'où

$$\frac{n}{n_0} = \frac{v'}{v}.$$

On a aussi : $\frac{v'^2}{v^2} = 1 - \frac{1}{12} \frac{b^2\lambda^2}{v^2}$

Substituant ces valeurs on trouve :

$$s_\lambda = -\frac{1}{6} n_0\, d\lambda\, a \frac{\lambda^2}{v^2}\left(1 - \frac{5}{12} \frac{b^2\lambda^2}{v^2}\right) + \frac{1}{2} n_0\, d\lambda\, a \frac{\lambda^2}{v^2}\left(1 - \frac{1}{24} \frac{b^2\lambda^2}{v^2}\right)$$

Après soustraction de $s_{\lambda 0}$ il reste

$$ds_{\lambda 0} = \frac{7}{144} n_0\, d\lambda\, a \frac{\lambda^2}{v^2} \frac{b^2\lambda^2}{v^2}$$

Cette expression étant *positive*, le résultat indique une *diminuation de résistance.*

L'extension de ces résultats à tous les électrons avec une vitesse initiale égale à v se fait en intégrant de nouveau avec λ comme variable, n_0 étant exprimé en fonction de λ. Si N représente le nombre total des collisions par seconde, $n_0 = Ne^{-\frac{\lambda}{l}} \frac{d\lambda}{l}$ (l = libre parcours moyen).

Le calcul des intégrales donne

$$s_0 = \frac{2}{3} Na \frac{l^2}{v^2}$$

$$ds_0 = \frac{7}{6} Na \frac{l^2 b^2}{v^2} \frac{l^2}{v^2}$$

$$\frac{ds_0}{s_0} = \frac{7}{4} \frac{b^2 l^2}{v^2}.$$

u_0 désignant encore la vitesse acquise par l'électron dans un champ électrique 1,

$$s_0 = N \frac{l}{v} X u_0, \quad \text{d'où} \quad u_0 = \frac{2}{3} \frac{e}{m} \frac{l}{v}$$

$$\text{et} \quad \frac{ds_0}{s_0} = \frac{63}{16} H^2 u_0^2$$

Ainsi donc quand on tient compte du mouvement moléculaire, on obtient un tout autre résultat que celui déduit par M. Thomson.

4. D'une manière tout à fait analogue on peut traiter l'expression trouvée pour $y - y_0$. Désignant par σ_λ la contribution du groupe avec vitesse initiale v et libre parcours λ au déplacement parallèle à l'axe des y,

$$\sigma_\lambda = -\frac{1}{2} n d\lambda \frac{a}{b} \frac{\lambda}{v'} \int_0^\pi (1 - p \cos\Phi) \sin\Phi \, d\Phi -$$

$$-\frac{1}{2} n d\lambda \frac{v}{b} \int_0^\pi \left(1 - \cos\left(\frac{b\lambda}{v'}(1 - p\cos\Phi)\right)\right) \sin\Phi \cos\Phi \, d\Phi -$$

$$-\frac{1}{2} n \, d\lambda \frac{a}{b^2} \int_0^\pi \sin\left(\frac{b\lambda}{v'}(1 - p \cos\Phi)\right) \sin\Phi \, d\Phi =$$

$$= - nd\lambda \frac{a}{b}\frac{\lambda}{v'} + nd\lambda \frac{v}{b}\left[-\frac{v'}{b\lambda p} sin\frac{b\lambda}{v'} cos\frac{b\lambda}{v'}p + \right.$$

$$\left. + \frac{v'^2}{b^2\lambda^2 p^2} sin\frac{b\lambda}{v'} sin\frac{b\lambda}{v'}p \right]$$

$$+ n\, d\lambda \frac{a}{b^2}\frac{v'}{b\lambda p} sin\frac{b\lambda}{v'} sin\frac{b\lambda}{v'}p.$$

Ici nous ne considérons que les termes du premier degré par rapport à p, ainsi que ceux du premier degré par rapport à a et b, de sorte que

$$\sigma_\lambda = \frac{1}{3} nd\lambda \frac{b\lambda p}{v'}\frac{v\lambda}{v'} d\lambda - \frac{1}{6} nd\lambda \frac{ab\lambda^3}{v'^3}$$

Mais $p = \frac{1}{2} a \frac{\lambda}{v'_2}$, ainsi

$$\sigma_\lambda = \frac{1}{6} n d\lambda \frac{ab\lambda^3 v}{v'^4} - \frac{1}{6} n d\lambda \frac{ab\lambda^3}{v'^3}$$

ou bien, puisqu'on a $nv = n_0 v'$

$$\sigma_\lambda = \frac{1}{6}\frac{ab\lambda^3}{v'^3}(n_0 - n)\, d\lambda = \frac{1}{6}\frac{ab\lambda^3}{v'^3} n_0 \frac{1}{24}\frac{b^2\lambda^2}{v^2} d\lambda.$$

En première approximation n_0 est égal à n, puisque la différence est proportionelle à b^2; on ne trouve donc pas d'effet Hall proprement dit. Celui ci devrait être proportionel à ab; ici le premier terme du reste contient b^3, c. à. d. le troisième degré de la force magnétique.

5. Jusqu' ici nous ne nous sommes occupés que des électrons avec vitesse initiale égale à v. On pourrait former des valeurs moyennes pour toutes les valeurs de v auxquelles nos développements sont applicables [1]). Il est cependant de plus grande importance de chercher comment se comporteraient des électrons avec des vitesses *moindres*. Revenons à cet effet un moment aux premiers équations du § 2. Le mouvement que celles-ci déterminent a lieu en forme de spirale, et le rayon des spires est déterminé par l'équation

---

[1]) Il y aurait toutefois une difficulté, parce que la limite inférieure de v ne serait pas indépendante de λ.

$$r^2 = \frac{v_{xy}^2}{b^2} + \frac{a^2}{b^4} + \frac{2 a v_{y\,0}}{b^3}$$

Quand on attribue à a et b les valeurs adoptées ci-devant, le premier terme domine pour presque toutes les valeurs de v_{xy}. Ainsi r dépend de v_{xy} et ne reste plus grand que l que pour autant que $v > bl$. Pour les valeurs plus petites de v le mouvement en spirale continue sans collision pendant un temps considérable. Nos calculs ne sont donc pas valables dans ce cas, ce qui résulte d'ailleurs déjà de nos limites; en effet, dès que $v < bl$, $\frac{b\lambda}{v}$ sera supérieur ou à peu près égal à l'unité.

Les électrons parcourant ces chemins quasi-fermés ne contribuent point au transport du courant électrique [1]). Dans la direction de l'axe des y, le seul mouvement continu est donné par le terme $-\frac{a}{b}\,t$. On voit que celui-ci aussi ne causera point d'effet HALL. [2])

6. Il me semble que ces résultats, quoiqu'embarrassants, ne doivent pas nécessairement faire douter de l'avenir de la théorie cinétique des métaux, qui a déja conduit à divers résultats remarquables. En effet, on a negligé dans ces calculs une circonstance que j'ai déja indiquée dans mon travail sur l'explication de l'augmentation de résistance chez le bismuth, notamment l'influence du champ électrique produit par les électrons eux mêmes et par les particules pondérables chargées en repos, ou certainement beaucoup moins mobiles. Comme on l'a calculé dans le travail mentionné, ce champ est très important, et cause des variations d'énergie potentielle beaucoup plus grandes que l'énergie cinétique moyenne. Cela n'est pas seulement le cas dans le bismuth, mais encore et même davantage dans les autres métaux, où probablement le nombre des électrons par unité de volume est plus grand.

Dans ces circonstances j'ai pensé que la conduction électrique consisterait principalement en un passage des électrons d'une sphère d'in-

---

[1]) Voir Ueber eine Erklärung etc., ces *Archives* (2), 5, 453, 1900.

[2]) Au lieu d'une seule espèce on pourrait considérer plusieurs espèces d'électrons négatifs et positifs, et superposer les effets; les résultats des §§ précédants n'en seraient pas changés cependant.

fluence électrique dans une autre. Au moment du passage, la vitesse devrait être un minimum pour permettre à la force magnétique d'enrouler en spirale les trajectoires et de causer ainsi l'augmentation de la résistance. En même temps la représentation de ces passages offrirait plus de ressemblance avec la simple „migration" des électrons dans la direction de la force électrique, d'où se déduit sans peine un effet Hall, et peut être aussi un accroissement de résistance correspondant à celui calculé par M. Thomson.

Un examen plus détaillé de cette manière de voir fera l'objet de recherches futures.

Leiden, Septembre 1901.

SUR LA MÉTHODE DU MIROIR TOURNANT POUR LA DÉTERMINATION DE LA VITESSE DE LA LUMIÈRE

PAR

H. A. LORENTZ.

Dans un mémoire de l'année passée M. CORNU [1]) a émis quelques doutes sur l'exactitude de la méthode du miroir tournant, qui a été employée par FIZEAU et FOUCAULT et dont MM. MICHELSON et NEWCOMB se sont servis dans leurs travaux bien connus sur la vitesse de la lumière. Le physicien français se demande d'abord si on a bien le droit d'appliquer les lois ordinaires de la réflexion à un miroir qui est animé d'une rotation rapide; il craint qu'un tel miroir n'entraîne un peu le faisceau lumineux et que, pour cette raison, le résultat des mesures ne soit un peu trop bas. Une erreur pourrait également résulter de ce que le rayon qui est reçu par le miroir fixe se déplace sur la surface de ce dernier avec une vitesse qui devient comparable à celle de la lumière. Enfin, M. CORNU parle de l'entraînement des ondes par le tourbillon d'air qui entoure le miroir mobile, et d'une certaine difficulté qu'on trouve à décrire exactement le cours des rayons et le mode de formation des images.

Ces remarques m'ont conduit à quelques considérations que je me permets de communiquer dans les pages suivantes. Quoiqu'elles laissent encore beaucoup à désirer au point de vue de la rigueur, elles me semblent bien propres à dissiper les doutes que je viens de rappeler.

§ 1. *Expériences de MM.* MICHELSON *et* NEWCOMB. Je commencerai

---

[1]) A. CORNU. Sur la vitesse de la lumière. Rapports présentés au Congrès international de Physique de 1900. T. II, p. 225.

par une description sommaire des appareils dont se sont servis les savants américains et j'en indiquerai approximativement les dimensions. Dans les observations de M. MICHELSON [1]) (Fig. 1), le miroir tournant *R*, dont le diamètre était de 3 cm., se trouvait à une distance de

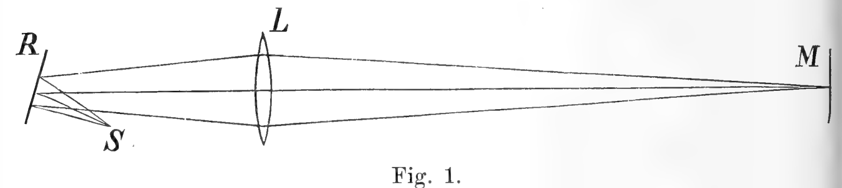


Fig. 1.

1020 cm. de la fente éclairée *S*, et à une distance de 3960 cm. de la lentille convergente *L*. Celle-ci avait une distance focale de 4600 cm. et un diamètre de 20 cm.

Le miroir fixe *M* était plan; il était éloigné de 60500 cm., et avait à peu près la même grandeur que la lentille. Pour 257 révolutions par seconde, la déviation de l'image de la fente s'est élevée à 13,3 cm. Ajoutons encore que, dans une répétition [2]) de ses mesures, M. MICHELSON a remplacé le miroir plan *M* par un miroir légèrement concave, de 36 cm. de diamètre.

Le dispositif de M. NEWCOMB [3]) (Fig. 2) a été un peu différent. Il a placé

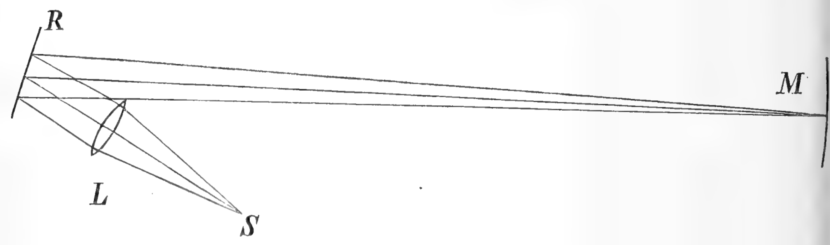


Fig. 2.

la lentille *L* entre la fente *S* et le miroir tournant, tout près de ce dernier. Avec la fente, cette lentille constituait un collimateur, et le faisceau de

[1]) A. A. MICHELSON. Experimental determination of the velocity of light. Astronomical papers prepared for the use of the American Ephemeris and Nautical Almanac, Vol. I, Part III, p. 115, 1880.

[2]) A. A. MICHELSON. Supplementary measures of the velocity of light in air and water. Astronomical papers, etc., Vol. II, p. 237, 1883.

[3]) S. NEWCOMB. Measures of the velocity of light. Astronomical papers, etc., Vol. II, p. 113, 1882.

retour était reçu dans une lunette à laquelle on pouvait donner une rotation autour d'un axe vertical coïncidant avec celui du miroir mobile. La lunette se trouvait dans un plan horizontal situé au dessus ou au dessous du collimateur, ce qui exigeait une certaine hauteur (8,5 cm.) du miroir. Ce dernier était un prisme carré, poli sur les quatre faces, ce qui contribuait à augmenter l'éclat de l'image. Dans le même but, on employait deux miroirs fixes, un peu concaves et placés l'un à côté de l'autre.

Les dimensions de ces appareils ont été les suivantes:

Longueur du collimateur et de la lunette 230 cm.

Diamètre des objectifs 3,5 cm.

Largeur des faces du miroir tournant 3,75 cm.

Diamètre de chaque miroir fixe 40 cm.

Rayon de courbure de ces miroirs 300000 cm.

Distance des miroirs (dans les expériences que M. Newcomb considère comme les meilleures) 370000 cm.

Le nombre des révolutions par seconde a été d'environ 210, ce qui a produit une déviation angulaire du rayon de retour de 13000″. C'est le double de cet angle qu'on a directement mesuré; en effet, on a toujours combiné deux expériences dans lesquelles le miroir a tourné en directions opposées.

Le résultat final de M. Newcomb,

$$299860 \pm 30 \text{ kilomètres par seconde,}$$

s'accorde très bien avec les nombres

$$299910 \pm 50$$

et

$$299850 \pm 60$$

que M. Michelson [1]) a déduits de ses deux séries d'expériences.

§ 2. *Remarques sur la formation de l'image.* Le cours des rayons soulève quelques questions d'optique géométrique sur lesquelles je n'insisterai pas longuement. Je rappellerai seulement une condition essentielle, sans laquelle la méthode serait impraticable, c'est que, s'il n'y a

[1]) Astronomical papers, etc., Vol. II, p. 244.

pas de rotation, la position de l'image observée de la fente — que je nommerai la *deuxième* image — doit être indépendante de la position particulière qu'on a donnée au miroir mobile. Il en sera rigoureusement ainsi, pour chaque forme du miroir M, tant que la *première* image de la fente, formée par la lentille L, se trouve exactement dans la surface de M; et même, dans le cas d'un miroir concave, ayant son centre de courbure dans l'axe de rotation de R, la condition sera remplie encore si la deuxième image est située en avant ou en arrière de M.

En effet, en désignant par l la distance $L\,M$, par l' la distance de la première image au miroir fixe, et par $\Delta\, i$ la variation, qu'une légère rotation de R fait subir à l'angle d'incidence sur M pour le rayon central, c'est à dire pour celui qui a été réfléchi par le centre de R, on trouve facilement

$$\frac{2\, l' \Delta\, i}{l \pm l'} \tag{1}$$

pour le déplacement correspondant du point central de la deuxième image. Dans cette formule, où il faut prendre le signe supérieur si la première image se trouve derrière M, le déplacement est mesuré par l'angle sous lequel il serait vu par un observateur placé au lieu de la lentille L. Or, ce déplacement s'annulle dans l'un des cas que je viens d'indiquer parce que $l' = 0$, et dans l'autre parce que $\Delta\, i = 0$.

Dès que l'expression (1) est différente de 0, la rotation du miroir imprimera au point central de la deuxième image un mouvement horizontal qui est entièrement indépendant de la déviation qu'il s'agit d'observer. Le manque de netteté de la deuxième image qui en est la conséquence, s'ajoutera à celui qui, pour chaque position particulière du miroir tournant, est produit par le pointage imparfait. J'ai calculé que dans les expériences de M. Michelson ces deux conséquences d'un défaut de pointage ont à peu près la même importance.

Même dans le cas où $l' = 0$, il y a encore la *diffraction* qui nuira à la netteté de l'image; il en faudra tenir compte dans la considération de la première image aussi bien que de la seconde. On voit facilement que chez M. Michelson c'est le miroir tournant qui joue le rôle du diaphragme relativement le plus étroit et que la largeur b de ce miroir, multipliée par le cosinus de l'angle d'incidence α, doit être regardée comme la largeur de l'ouverture qui produit la diffraction dans la première image.

On en déduit que la largeur de cette image sera d'un ordre de grandeur donné par

$$\frac{\lambda l}{b \cos \alpha},$$

où λ est la longueur d'onde. La valeur de cette expression est environ 1,2 cm., l'angle d'incidence ayant été de 9°.

Dans l'appareil de M. Newcomb c'est plutôt l'objectif du collimateur qui détermine le phénomène; ici je trouve pour la première image une largeur d'environ 6 centimètres. On peut maintenant regarder cette image comme un objet qui envoie ses rayons vers la lunette; c'est ainsi que les effets de diffraction de la première image se font sentir dans la seconde, où ils se trouvent encore compliqués par la diffraction qui se produit sur le chemin de retour. Il n'est pas nécessaire d'entrer dans les détails; en effet, comme l'image dans la lunette de l'objet en question a une largeur comparable à celle qui serait causée par la deuxième diffraction seule, on pourra se borner à considérer cette dernière, s'il s'agit seulement d'évaluer le degré de netteté de la deuxième image. En tenant compte de ce que le miroir R n'est pas toujours entièrement éclairé par le faisceau de retour, je trouve que chez M. Newcomb la largeur angulaire de l'image observée doit avoir été d'environ 8″, et que chez M. Michelson la diffraction a causé un élargissement de 0,04 cm. Ce dernier chiffre s'accorde assez bien avec le degré d'exactitude qui a été atteint, mais il semble que les mesures de M. Newcomb auraient été encore plus précises, si la diffraction avait été la principale cause d'erreur. Sous ce rapport il est intéressant de noter que dans une observation où le miroir R était tenu immobile [1]) la largeur de la première image a même surpassé le diamètre du miroir fixe. Pour une raison que je ne saurais indiquer, la rotation rapide a amélioré les images.

Il est encore intéressant de comparer entre eux les effets de la diffraction et d'un pointage défectueux; en effet, on calcule facilement la valeur qu'on peut attribuer à la distance l' dans l'expression (1), sans que le manque de netteté dû à l'erreur de pointage surpasse celui qui est la suite de la diffraction. De cette manière je suis arrivé à $l' =$ 800 cm. pour les expériences de M. Michelson; dans celles de M.

---

[1]) Newcomb, l. c. p. 192.

20*

NEWCOMB la première image peut même avoir été éloignée du miroir fixe de 10000 cm. sans que la deuxième image en souffrirait beaucoup.

§ 3. *Réflexion par un miroir tournant.* Abordons maintenant les questions posées par M. CORNU, en négligeant d'abord toute influence de l'air et en supposant que l'éther n'ait pas participé à la rotation. On sait quel a été le succès de cette hypothèse d'un éther immobile dans la théorie de l'aberration astronomique et des phénomènes qui s'y rattachent. En l'adoptant également dans le problème qui nous occupe actuellement, on aura l'avantage que l'influence de la rotation ne s'exerce qu'au moment où les ondes se réfléchissent, leur propagation dans l'éther n'en étant aucunement modifiée. Malheureusement, malgré cette simplification, il y a des difficultés mathématiques considérables; aussi n'ai je pas réussi à établir pour des corps tournants une théorie aussi simple et aussi rigoureuse que celle qui s'applique à un système animé d'un mouvement de translation. J'ai dû me contenter d'une application du principe de HUYGENS sous la forme qu'on lui donne dans la théorie élémentaire de la diffraction.

Il est naturel de penser d'abord à un entraînement des rayons par le miroir tournant. Si un tel entraînement avait pour effet de faire tourner le rayon réfléchi dans le sens de la rotation, d'un certain angle ε, à partir de la direction qu'il aurait suivant la loi ordinaire, on démontre facilement que le changement final dans la direction du rayon de retour serait la différence des valeurs de ε pour les deux réflexions successives par le miroir mobile. Il n'en résulterait une erreur que dans le cas où les deux angles d'incidence diffèrent suffisamment entre eux pour conduire à des entraînements sensiblement inégaux [1]).

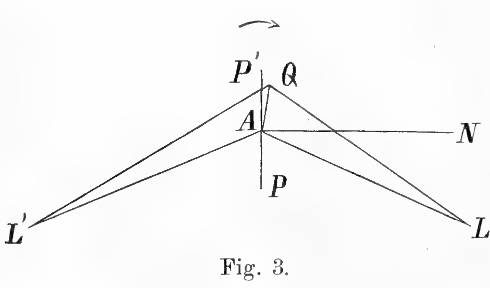


Fig. 3.

Je crois cependant pouvoir démontrer qu'un tel changement de la direction de la lumière réfléchie n'existe pas du tout et que le seul effet de la rotation est de modifier un peu la courbure des ondes.

---

[1]) Voyez: MICHELSON, Astronomical papers, Vol. I, p. 142 et CORNU, l. c., p. 243.

Soient, (Fig. 3) L un point lumineux, A le centre du miroir tournant, PP' sa position au moment t où une vibration partie de L au moment t_0 atteint le point A, AN la normale de PP', α l'angle LAN, Q un point quelconque de la surface, $AQ = x$, $LA = r$, et ω la vitesse de rotation. Cette dernière sera nommée positive si le mouvement a lieu dans le sens de la flèche, c'est-à-dire s'il tend à diminuer l'angle d'incidence, et la distance x sera positive si la direction AQ fait avec AL un angle obtus. Cela posé, on peut calculer le moment où une vibration partie de L à l'instant t_0 rencontrera le point Q de la surface mobile. Évidemment, ce moment sera un peu postérieur au temps t; si on l'indique par $t + \tau$, il s'agira de calculer la valeur de τ. Elle s'annulle pour $x = 0$, et, pour des valeurs suffisamment petites de x, elle pourra se développer en série suivant les puissances croissantes de x. Je négligerai les puissances supérieures à la deuxième, et, pour simplifier les formules, je prendrai pour unité de longueur la distance à laquelle la lumière se propage dans l'unité de temps.

A l'instant $t + \tau$, l'angle LAQ est devenu $90° + \alpha - \omega\tau$; de plus, on aura

$$LA = r, \quad LQ = r + \tau.$$

Par conséquent, le triangle LAQ nous donne la formule

$$(r + \tau)^2 = r^2 + 2\, r\, x \sin(\alpha - \omega\, \tau) + x^2,$$

d'où

$$\tau = x \sin \alpha + \frac{x^2}{2\, r} \cos^2 \alpha - \omega\, x^2 \sin \alpha \cos \alpha \tag{2}$$

ce qui est encore vrai pour des valeurs négatives de x et de ω.

Soit maintenant AL' une direction fixe derrière le miroir qui fait avec la direction PP' du miroir, correspondant au temps t, un angle $L'AP = LAP$. Sur cette ligne il y a un point L', jouissant de la propriété que, si une vibration partie de ce point arrive en A à l'instant t, une vibration partie au même moment atteindra précisément à l'instant $t + \tau$ le point Q déplacé. Pour qu'il en soit ainsi, il faut que

$$(r' + \tau)^2 = r'^2 + 2\, r'\, x \sin(\alpha + \omega\, \tau) + x^2.$$

Cette équation, dans laquelle $r' = AL'$, a été déduite du triangle $L'AQ$, dont l'angle $L'AQ$ est devenu $90° + \alpha + \omega\tau$.

En employant la valeur (2), on trouve

$$\frac{1}{r'} = \frac{1}{r} - 4\,\omega\, tg\,\alpha. \tag{3}$$

On voit donc que les vibrations réfléchies dans l'espace devant le miroir ont entre elles les mêmes différences de phases que si elles avaient été émises par le point L'. Cela suffit pour démontrer que des ondes sphériques au centre L sont changées en des ondes dont le centre est en L'. Mais en même temps, il résulte de notre construction que l'angle de réflexion n'a pas été modifié.

La formule (3) pourra aussi être appliquée à des rayons incidents qui convergent vers un point situé derrière le miroir; on fera alors r négatif. En général, l'effet de la rotation est équivalent à celui d'une légère courbure du miroir; elle provoque dans la courbure des ondes un petit changement $4\,\omega\, tg\,\alpha$. Si, pour le miroir en repos, la première image se trouvait exactement dans la surface du miroir éloigné, la rotation la déplacerait en avant ou en arrière de cette surface sur une certaine distance qui serait de 8 cm. dans les expériences de M. MICHELSON et de 6000 cm. dans celles de M. NEWCOMB. Or, nous avons déjà vu qu'une telle valeur de l' ne changerait pas d'une manière appréciable la qualité de la deuxième image. De plus, il ne faut pas perdre de vue que la modification de la courbure des ondes, qui est produite par la première réflexion sur le miroir tournant, sera compensée pour la plus grande partie par celle qui a lieu dans la deuxième réflexion; elle le serait même totalement si l'angle d'incidence était le même dans les deux cas.

A la rigueur il faudrait encore tenir compte du changement de la longueur d'onde dans la réflexion sur le miroir tournant, changement qui n'est pas le même pour les deux moitiés de ce miroir, et de ce que l'intensité réfléchie varie également d'un point du miroir à l'autre. Il me semble pourtant qu'on pourra négliger ces deux effets dont l'influence doit être extrêmement faible.

§ 4. *Propagation entre les deux miroirs et réflexion par le miroir fixe.* Des nombres qui ont été donnés au § 1 on déduit que la première image de la fente se déplace horizontalement sur la surface du miroir éloigné avec une vitesse qui s'élève à 0,0013 de la vitesse de la lumière dans le dispositif de M. MICHELSON et à 0,032 de cette vitesse

dans celui de M. Newcomb. Dans ces circonstances, il est difficile de se former une idée exacte de la propagation des ondes qui forment cette image.

Cela tient surtout à ce que la diffraction joue un rôle si important et à ce qu'il y a rotation et non pas translation du faisceau lumineux. Quant à la réflexion sur le miroir fixe, elle ne me semble guère pouvoir amener de nouvelles complications. Si ce miroir était plan et pouvait être considéré comme un réflecteur parfait, le mouvement réfléchi serait toujours l'image exacte par rapport à la surface polie du mouvement qu'on trouverait de l'autre côté de ce plan si le miroir n'existait pas. On peut dire aussi que le mouvement réfléchi peut être considéré comme produit par une fente, une lentille et un miroir tournant qui seraient disposés de l'autre côté du plan réfléchissant, symétriquement par rapport à la fente, la lentille et le miroir tournant réels.

§ 5. *Application du principe de* Huygens. Considérons maintenant comme un cas de diffraction tout ce qui se passe dans les expériences. Pour simplifier, je considérerai le collimateur et la lunette de M. Newcomb, mais je regarderai comme plan le miroir M. Je ferai aussi abstraction de la diffraction qui se produit dans le collimateur et dans la

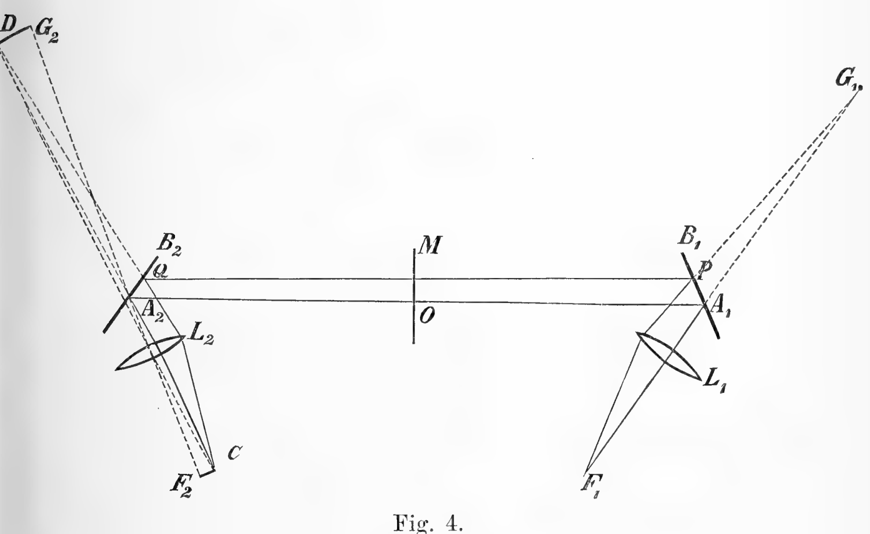


Fig. 4.

lunette, et de celle qui pourrait accompagner la réflexion sur M. On pourra négliger cette dernière en vertu de la grande largeur de M, et

on ne s'écartera guère de la vérité en faisant dépendre la diffraction qui existe réellement, non pas de l'ouverture des objectifs, mais de la largeur du miroir mobile.

Soient (Fig. 4) A_2 le centre du miroir tournant A_2 B_2, L_2 l'objectif de la lunette, F_2 le fil de repère, G_2 le point conjugué de F_2 par rapport à L_2, A_1 B_1 l'image du miroir tournant par rapport au miroir fixe M, L_1 l'image de la lentille du collimateur, F_1 celle de la fente, G_1 le point conjugué de F_1 par rapport à L_1. Je supposerai que F_1, A_1, G_1 d'un côté et F_2, A_2, G_2 de l'autre soient en ligne droite, et que l'axe de rotation passe par le point A_2. Les phénomènes se passeront comme si, le miroir M étant transparent, F_1 était une fente réelle, dont les rayons seraient réfléchis par les *deux* miroirs tournants A_1 B_1 et A_2 B_2.

Soit maintenant C un point dans le voisinage de F_2, situé de telle manière que, si D est le point conjugué par rapport à L_2, les distances A_2 D et A_2 G_2 soient égales entre elles.

Nous allons considérer les vibrations qui arrivent en C. Si P et Q sont des points arbitrairement choisis de A_1 B_1 et A_2 B_2, l'un des chemins que la lumière peut suivre se compose d'un rayon F_1 P, réfracté par la lentille L_1, de la ligne droite P Q et du rayon Q C, réfracté par la lentille L_2.

Nous comparerons ce chemin avec le chemin central F_1 A_1 A_2 C. Pour qu'une vibration qui se propage suivant cette dernière ligne arrive en C à un moment déterminé t, il faut qu'elle soit partie de F_1 à un certain instant t_0 ; j'indiquerai par t_1 et t_2 les moments où elle aura rencontré les deux miroirs. Ces trois derniers instants ne seront plus les mêmes si on exige que, après avoir parcouru le chemin $F_1\,P\,Q\,C$, la vibration arrive en C au même instant t; on peut alors représenter les trois temps par

$$t_0 + \tau,\ t_1 + \tau_1,\ t_2 + \tau_2.$$

Posons:

$$A_1\,G_1 = l_1,\ A_2\,G_2 = l_2,\ A_1\,O = A_2\,O = l,$$
$$A_1\,P = x_1,\ A_2\,Q = x_2,$$
$$\angle\ F_1\,A_1\,O = 2\alpha, \quad \angle\ F_2\,A_2\,O = 2\beta, \quad \angle\ G_2\,A_2\,D = \xi$$

et désignons par ϕ l'angle que fait avec A_2O la normale du miroir à l'instant t_1. Alors, comme $t_2 = t_1 + 2\,l$, cet angle aura les valeurs

$$\Phi + \omega\tau_1, \text{ et } \Phi + p + \omega\tau_2,$$

où $p = 2 l \omega$, aux instants $t_1 + \tau_1$ et $t_2 + \tau_2$.

En considérant la longueur de $G_1 P$, PQ et QD on trouve pour les inconnues τ, τ_1, τ_2 les trois équations suivantes:

$$2 l_1 (\tau - \tau_1) + (\tau - \tau_1)^2 = -2 l_1 x_1 \sin (2\alpha - \Phi - \omega\tau_1) + x_1^2,$$
$$4 l (\tau_2 - \tau_1) + (\tau_2 - \tau_1)^2 = -4 l x_1 \sin (\Phi + \omega\tau_1) -$$
$$- 4 l x_2 \sin (\Phi + p + \omega\tau_2) +$$
$$+ x_1^2 - 2 x_1 x_2 \cos (2\Phi + p + \omega\tau_1 + \omega\tau_2) + x_2^2,$$
$$2 l_2 \tau_2 + \tau_2^2 = -2 l_2 x_2 \sin (2\beta - \Phi - p - \xi - \omega\tau_2) + x_2^2.$$

Enfin, par un développement en série suivant les puissances croissantes de x_1, x_2 et ξ, dans lequel on néglige les termes d'un ordre supérieur au deuxième, on obtient la valeur

$$\tau = -2 x_1 \sin (\alpha - \Phi) \cos \alpha - 2 x_2 \sin (\beta - \Phi - p) \cos \beta +$$
$$+ x_2 \xi \cos (2\beta - \Phi - p) + \frac{x_1^2 \cos^2 (2\alpha - \Phi)}{2 l_1} + \frac{x_2^2 \cos^2 (2\beta - \Phi - p)}{2 l_2} -$$
$$- \frac{\{x_1 \cos \Phi - x_2 \cos (\Phi + p)\}^2}{4 l} +$$
$$+ 2\omega [x_1^2 \cos (\alpha - \Phi) \cos \alpha \sin \Phi - 2 x_1 x_2 \cos (\alpha - \Phi) \sin (\beta - \Phi - p) \times$$
$$\times \cos \alpha \cos \beta - x_2^2 \cos (\beta - \Phi - p) \cos \beta \sin (2\beta - \Phi - p)] \quad (4)$$

Supposons maintenant que les vibrations en un point de la fente soient représentées par

$$\rho = a \cos n t;$$

alors on aura pour la vibration résultante au point C une expression de la forme

$$\rho' = a \int_{-s}^{+s} \int_{-s}^{+s} q \cos n (t + \tau + c)\, d x_1\, d x_2, \quad (5)$$

dans laquelle s désigne la demi-largeur du miroir mobile, c une constante et q un facteur qui représente l'affaiblissement de l'amplitude dans les trois réflexions sur le chemin qui correspond à la ligne $F_1 PQC$ de notre figure.

Je n'insisterai pas sur toutes les conséquences qu'on peut tirer des

formules (4) et (5). On en déduit p. e. que, dans le cas $\omega = 0$, le lieu occupé par la deuxième image sera indépendant de la position du miroir tournant, pourvu que la première image coïncide avec le miroir fixe, ce qui s'exprime par $l_1 = l$. On retrouve aussi l'effet du changement de courbure des ondes, dont nous avons parlé au § 3.

§ 6. *Position du milieu de l'image observée.* Ce qui nous intéresse surtout, c'est la question de savoir si réellement, comme on l'a toujours admis, l'axe de la lunette doit former avec celui du collimateur un angle $4\,\omega\,l = 2p$, pour que le milieu de la deuxième image coïncide avec le fil de repère. L'angle aura cette valeur $2p$, si $\beta = \alpha + p$. Il s'agit donc de démontrer que, dans ce dernier cas, le maximum d'intensité se trouvera au point F_2, où $\xi = 0$; pour s'en convaincre il suffira évidemment de faire voir que la distribution de l'intensité lumineuse dans le plan F_2C est symétrique par rapport au point F_2; c'est-à-dire qu'elle est égale pour des valeurs égales de ξ, à signes opposés. C'est ce que nous allons prouver, en considérant d'abord comme constant le facteur q.

Dans le calcul du temps τ dont dépendent les différences de phase, nous avons commencé par choisir un instant déterminé pour lequel nous voulions connaître le mouvement lumineux en C, et nous avons désigné par Φ l'angle entre la normale du miroir et la ligne $A_1\,A_2$ au moment où le rayon $F_1\,A_1\,A_2\,C$ doit frapper le miroir en A, pour arriver en C au moment t fixé. Il est donc clair que cet angle Φ variera avec le temps et que la quantité τ elle-même sera une fonction de t. Cependant, comparés avec la succession des vibrations, ces changements de Φ et de τ sont excessivement lents; ils resteront imperceptibles pendant des milliers d'oscillations. Dans le calcul de (5) on pourra donc regarder le terme τ comme constant, à la condition cependant de lui attribuer une nouvelle valeur, si, après avoir déterminé ρ' pour un certain moment t, on veut faire la même chose pour un moment postérieur.

Dans chaque révolution du miroir, il y a une certaine durée Δ, pendant laquelle le point C reçoit de la lumière, et dans cet intervalle il y a un moment déterminé, que je nommerai t', et qui est le temps d'arrivée en C pour un rayon $F_1\,A_1\,A_2\,C$ qui a atteint le point A_1 au moment où la normale du miroir coïncide avec la bisectrice de l'angle $A_2\,A_1\,F_1$. Pour ce moment t', on a $\Phi = \alpha$, et pour un moment voisin $t' + \theta$, $\Phi = \alpha + \omega\theta$.

Quant à l'intensité observée, elle dépendra de l'énergie totale que reçoit le point C dans l'intervalle Δ. Par conséquent, si a' est l'amplitude de la vibration résultante ρ', calculée pour le moment $t = t' + \theta$, on pourra considérer cette intensité comme proportionnelle à l'expression

$$I = \int a'^2 \, d\theta,$$

dans laquelle l'intégration doit s'étendre à toutes les valeurs négatives et positives de θ, pour lesquelles la vibration ρ' a une valeur sensible.

La valeur de $\omega\theta$ sera toujours de l'ordre de grandeur $\frac{s}{2l}$; donc, si nous continuons à négliger des termes qui contiennent des facteurs de l'ordre s^3 ou $s^2\xi$, nous pourrons remplacer $\Phi = \alpha + \omega\theta$ par l'angle α lui-même dans tous les termes du second ordre de la formule (4), et omettre les quantités en θ^2 dans ceux du premier ordre. Si on fait en même temps $\beta = \alpha + p$, on aura

$$\begin{aligned} \tau = {} & 2\,\omega x_1\,\theta \cos\alpha + 2\,\omega x_2\,\theta\cos(\alpha+p) + x_2\,\xi\cos(\alpha+p) + \\ & + \frac{x_1{}^2\cos^2\alpha}{2\,l_1} + \frac{x_2{}^2\cos^2(\alpha+p)}{2\,l_2} - \frac{\{x_1\cos\alpha - x_2\cos(\alpha+p)\}^2}{4\,l} + \\ & + \omega\,[x_1{}^2\sin 2\,\alpha - x_2{}^2\sin 2\,(\alpha+p)]. \end{aligned} \qquad (6)$$

Soient maintenant C et C' deux points de part et d'autre de F_2, correspondant aux valeurs ξ et $-\xi$; l'instant que nous venons d'indiquer par t' sera le même pour ces points. Calculons l'intensité lumineuse en C pour le moment $t' + \theta$, et en C' pour le moment $t' - \theta$. Nous aurons les deux intégrales

$$\rho'_{C,\,t+\theta} = a\,q\int_{-s}^{+s}\int_{-s}^{+s}\cos n\,(t' + \theta + \tau + c)\,dx_1\,dx_2, \qquad (7)$$

$$\rho'_{C',\,t-\theta} = a\,q\int_{-s}^{+s}\int_{-s}^{+s}\cos n\,(t' - \theta + \tau' + c)\,dx_1\,dx_2, \qquad (8)$$

où τ' est ce que devient τ, si on y remplace θ par $-\theta$, ξ par $-\xi$. Mais la valeur de l'intégrale (8) n'est pas changée par un renversement des signes de x_1 et x_2 dans la fonction à intégrer. Alors τ' devient égale à τ, parce que l'expression (6) est homogène et du second degré par rap-

port a x_1, x_2, θ, ξ, et la seule différence entre (7) et (8) sera qu'il y a $t' + \theta$ dans une des formules et $t' - \theta$ dans l'autre. Comme on sait, cela n'a aucune influence sur *l'amplitude* de la vibration résultante, d'où l'on voit que

$$a'_{C', t-\theta} = a'_{C, t+\theta},$$

et qu'en fin de compte

$$I_{C'} = I_C. \tag{9}$$

C'est bien l'égalité qu'il s'agissait de démontrer. Elle existe quels que soient les défauts de pointage, l'influence de la rotation sur la forme des ondes et les complications dues à la diffraction. Ces causes peuvent diminuer la netteté de l'image, mais le point central aura toujours la position que lui assigne la théorie élémentaire de l'expérience.

Cependant il ne faut pas oublier que nous nous sommes permis quelques simplifications. D'abord nous avons omis, dans le développement de τ, les quantités du troisième ordre par rapport à x_1, x_2 et ξ. Ces termes sont comparables à l'une des expressions suivantes

$$\frac{s^3}{l^2}, \; \frac{s^2 \xi}{l}, \; s \xi^2, \tag{10}$$

$$\frac{\omega s^3}{l}, \; \omega^2 s^3, \; \omega s^2 \xi,$$

dont je ne considérerai que les trois premières, attendu que $\omega\, l$ est inférieur à l'unité.

Dans le calcul de ces valeurs il faut se rappeler l'unité de longueur qui a été employée dans nos équations. On prendra pour s la demi-largeur du miroir tournant, et pour ξ la demi-largeur angulaire de l'image élargie par la diffraction. Je trouve ainsi que les temps qui sont représentés par les quantités (10) sont tous inférieurs à la millième partie de la durée d'une vibration; les différences de phase qui correspondent à ces temps ne peuvent donc avoir aucune influence appréciable sur les phénomènes observés.

Il me semble qu'il en est de même de la variabilité du facteur q dans la formule (5). En effet, cette variabilité provient de ce que les angles qu'ils font avec les normales des miroirs ne sont par les mêmes pour les divers chemins, tels que $F_1\, P\, Q\, C$, dont il a été question au § 5. La variation de ces angles d'un chemin à l'autre est de l'ordre de grandeur $\frac{s}{l}$, et si, ce qui n'est guère probable, la variabilité du facteur

q donnait lieu à un déplacement angulaire de l'image de cette même grandeur $\frac{s}{l}$, le résultat final de M. NEWCOMB n'en serait faux que d'une dix-millième partie.

§ 7. *Influence de l'air.* Dans le tourbillon d'air, qui environne le miroir mobile et que les rayons doivent traverser quatre fois, de la périphérie au centre ou vice versa, la densité va en décroissant vers le centre; il peut donc y avoir réfraction dans le passage d'une couche à l'autre.

Abstraction faite pour un moment de l'entraînement des ondes par la matière en mouvement, on peut dire que si les couches d'égale densité suivent des surfaces de révolution ayant pour axes l'axe de rotation A (Fig. 4) du miroir, les rayons qui se dirigent vers le centre A, dans le plan horizontal de la figure, ne dévieront pas de la ligne droite. La forme des couches fût-elle différente, mais toujours symétrique par rapport à un plan vertical passant par A et perpendiculaire au miroir, le rayon qui sort du tourbillon ferait encore avec le miroir le même angle que le rayon qui entre, et ce serait comme si le miroir avait été un peu déplacé parallèlement à lui-meme. Enfin, dans le cas où cette symétrie ferait défaut, les rayons de retour subiraient une déviation qui tendrait à compenser celle qu'ils ont reçue dans leur premier passage à travers le tourbillon, il y aurait compensation parfaite si les rayons retrouvaient la masse d'air raréfié dans la même position et le même état. Même dans ce dernier cas d'un tourbillon asymétrique, l'erreur résiduelle qui existera parce que le tourbillon a suivi le miroir dans sa rotation, me semble devoir être extrêmement petite. Pour s'en assurer il suffit de faire le calcul pour un cas bien simple. Supposons qu' au centre du tourbillon la densité ait été réduite à la moitié de la densité atmosphérique — ce qui peut bien arriver — et que les couches d'air soient traversées sous une incidence de 5° (l'angle d'incidence sur le miroir ayant été d'environ 10°.) Alors dans la propagation vers le miroir il y aurait une déviation de 3″. Si la sixième partie de cette déviation restait sans compensation, il en résulterait une erreur de 11 Kilomètres dans le résultat de M. NEWCOMB.

Il me reste à dire quelques mots de l'entraînement des ondes dans le tourbillon. Pour l'air le coefficient de FRESNEL $1-\frac{1}{v^2}$, où v est l'indice

de réfraction, est égal à 0,0006, et on exagère certainement si l'on admet que quelque part dans le tourbillon la vitesse de l'air ait été de 20000 cm. par seconde. Alors la vitesse de l'entraînement des ondes aurait été de 12 cm. par seconde. Cette valeur est tellement petite par rapport à la vitesse de la lumière que les changements de direction qui en peuvent résulter doivent être absolument insensibles.

LE POUVOIR DE RÉSOLUTION D'UN SPECTROSCOPE À ÉCHELONS

PAR

P. ZEEMAN.

---

§ 1. Lord Rayleigh a exprimé autrefois [1]) le désir que le pouvoir de résolution des spectroscopes puissants fût toujours comparé avec le pouvoir théorique, et il a fait remarquer le grand avantage qu' aurait à cet effet une échelle de tests de finesse régulièrement croissante.

Ces remarques me revinrent à l'esprit quand je me proposai de mettre à l'épreuve le spectroscope à échelons de Michelson. Je me propose de parler ici d'une couple d'observations que j'ai effectuées avec cet appareil particulièrement ingénieux.

Le spectroscope que j'avais à ma disposition, construit par M. Hilger à Londres, se compose de 30 plaques épaisses chacune d'environ 7,8 mm; ce sont des plaques de flint léger, formant des échelons d'un mm. de largeur. La plus grande plaque est recouverte d'une lame de métal, laissant libre un espace de 1 mm. en dehors de la plaque de verre. De cette façon le nombre des ouvertures n, qui contribuent à la formation du spectre, dépasse d'une unité le nombre des plaques. Le montage était quelque peu improvisé. Je me servis de la lunette et du collimateur d'un spectroscope de Kirchhoff. Les objectifs des lunettes avaient 50 cm. de distance focale et 48 mm. de diamètre. Il est évident que, dans un montage approprié à l'instrument et avec l'ouverture donnée, une plus petite distance focale eût été beaucoup plus avantageuse pour l'intensité lumineuse.

Si l'on représente par $d\lambda_1$ la différence de longueur d'onde des lignes spectrales que le spectroscope permet encore de discerner, par t l'épais-

---

[1]) *Phil. Mag.*, 1879 et 1880.

seur des plaques, par μ l'indice de réfraction du verre et par n le nombre des ouvertures, on a

$$q_t = \frac{d\lambda_1}{\lambda} = \frac{\lambda}{\varkappa\, n\, t} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

où $\varkappa = (\mu - 1) - \lambda \dfrac{d\mu}{d\lambda}$, tandis que le pouvoir de résolution est

$$r = \frac{\lambda}{d\lambda_1} = \frac{\varkappa\, n\, t}{\lambda} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

Pour la raie verte du mercure ($\lambda = 5460$ u. A.) notre spectroscope à échelon donne $r = \dfrac{0{,}6.31.7{,}8}{5460.10^{-7}} = 266000$, et $q_t = \dfrac{d\lambda_1}{\lambda} = 3{,}8.10^{-6}$.

Dans la suite je représenterai par q_t la valeur théorique, calculée d'après (1), de la limite de résolution, et j'indiquerai par q_e la valeur réelle (expérimentale). A l'aide d'un spectroscope à vision directe de Hoffmann on pouvait décomposer provisoirement la lumière d'un tube de Geissler ordinaire (actionné par une bobine de Ruhmkorff), et séparer une des radiations de celles qui ne sont pas dans le voisinage immédiat. On pouvait d'ailleurs se servir aussi à cet effet uniquement de liquides absorbants.

§ 2. J'ai examiné tout d'abord la radiation *verte* très intense ($\lambda = 5460$) du *mercure*. Après avoir placé le spectroscope à échelons dans une position rendant visibles deux raies intenses correspondants à deux ordres successifs de la radiation principale, je pouvais reconnaître encore quatre fines raies intermédiaires. Deux de ces raies sont très près l'une de l'autre. Ces quatre faibles radiations répondent évidemment aux quatre anneaux peu intenses, observés par M.M. Fabry et Pérot dans les belles recherches qu'ils ont faites à l'aide de leur interféromètre. [1])

Les longueurs d'onde de ces radiations n'ont malheureusement pas été données, et la réproduction du système d'anneaux qui accompagne le travail de ces deux expérimentateurs ne suffit pas pour les déduire des autres données. Pour le moment la radiation verte du mercure ne nous permet donc pas de trouver une limite du pouvoir de résolution.

---

[1]) Fabry et Pérot, *Astrophysical Journ.*, 13, 272, 1901.

Dans la radiation *verte* du *thallium* [1]) je pouvais distinguer très facilement la faible radiation complémentaire, à une distance $\frac{d\lambda}{\lambda} = 21.10^{-6}$ de la radiation principale, mais non celle pour laquelle $\frac{d\lambda}{\lambda} = 3.10^{-6}$. On voit ainsi que q_e est plus grand que 3.10^{-6}, et plus petit que 21.10^{-6}. Cela correspond bien à la valeur théorique pour la lumière du thallium ($\lambda = 5440$)

$$q_t = \frac{5440.10^{-7}}{0{,}6.31.7{,}8} = 3{,}75.10^{-6}$$

Dans la raie *verte* du *cadmium* ($\lambda = 5086$) il y avait tout juste moyen de constater la double nature. D'après MM. FABRY et PÉROT la distance des composantes est de $\frac{d\lambda}{\lambda} = 5.10^{-6}$. Pour $\lambda = 5086$ je calcule pour q_t la valeur $3{,}5.10^{-6}$. On voit donc qu' avec le spectroscope en question il y a moyen d'atteindre à peu près la limite théorique du pouvoir de résolution.

§ 3. Il me semble que le meilleur moyen d'obtenir des „tests" de difficulté croissante serait d'observer des lignes spectrales dans des champs magnétiques de plus en plus intenses; un nicol interposé entre la source lumineuse et l'appareil servirait alors à rendre la radiation moins complexe. Il y a moyen d'obtenir de cette manière toutes les valeurs de $d\lambda$ comprises entre 0,001 u. A. p. ex. et 1 u. A. ou même davantage. A ces valeurs de $d\lambda$ correspondent les valeurs $q_t = 0{,}2.10^{-6}$ ($r = 5000000$) et $q_t = 200.10^{-6}$ ($r = 5{,}000$), allant ainsi des extrêmes limites atteintes par des spectroscopes à échelons et des interféromètres jusqu' aux spectroscopes ordinaires formés de deux prismes de verre. Je n'ai pas encore appliqué systématiquement ce critérium au spectroscope en question. Afin d'en faire reconnaître pourtant la parfaite utilité je me servirai de deux observations faites par Lord BLYTHSWOOD et M. MARCHANT. [2]) Au § 6 de leur travail: „Results obtained of the ZEEMAN Effect on the Chief Lines of the Mercury Spectrum" p. 397, ils com-

---

[1]) FABRY et PÉROT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (7), 16, 134, 1899.
[2]) *Phil. Mag.*, 49, 384, 1900.

muniquent les observations, faites à l'aide d'un spectroscope à échelons, relatives à la différence de longueur d'onde entre les composantes des composantes extérieures du sextet de la raie bleue du mercure ($\lambda = 4358$). Le tableau suivant en est un extrait ($\delta\lambda_3$ en u. A.)

H	$\delta\lambda_3$
5,000	.....
12,100	.....
12,900	0,052
20,000	0,098 ?
21,300	0,09
23,400	0,098

On voit que la résolution est déjà assez avancée pour permettre des mesures pour une intensité du champ comprise entre 12,100 et 12,900; or ces intensités sont suffisamment rappochées pour que nous puissions considérer 0,052 comme distance limite mesurable, la limite de distinction possible est encore plus petite. On a donc $q_e = \frac{0,052}{4358} = 11,9.10^{-6}$; et comme pour le spectroscope employé par ces expérimentateurs $t = 7,5$ et $n = 15$, la valeur théorique est $q_t = 6,5.10^{-6}$.

Il semble donc qu' il soit possible de construire un spectroscope à échelons conformément aux exigences théoriques.

Amsterdam, septembre 1901.

UEBER DIE KORREKTION FÜR DIE SKALENAUSDEHNUNG BEI EINSCHLUSSTHERMOMETERN

VON

H. F. WIEBE.

Bei der Theorie des Quecksilberthermometers nimmt man gewöhnlich an, dass Gefäss, Skala, Kapillare aus demselben Material bestehen, also auch den gleichen Ausdehnungskoeffizienten besitzen. Diese Annahme trifft streng genommen nur für Stabthermometer zu, bei denen alle Bestandtheile des Thermometers in einem Körper vereinigt sind. Ist aber die Skala getrennt vom Kapillarrohr, wie bei Einschlussthermometern oder bei Thermometern mit freiliegender Skala, so muss es fraglich erscheinen, ob die Angaben solcher Thermometer mit denen der Stabthermometer noch übereinstimmen.

Schon Dorn hat in seiner Abhandlung über die Messung von Erdtemperaturen (Schriften der Kgl. Physikalisch-ökonomischen Gesellschaft zu Königsberg 1872, S. 37 folg.) darauf hingewiesen, dass bei den Einschlussthermometern eine Korrektion wegen der verschiedenen Ausdehnung der Skala anzubringen sei. In allgemeinerer Form hat dann Thiesen in den Metronomischen Beiträgen Nr. 3, S. 4 bis 6, 1881, diesen Fall behandelt und dabei berechnet, dass z. B. ein Thermometer mit Messingskala um 0,027° bei 50° höher als ein solches mit Milchglasskala stehen müsste.

Einschlussthermometer und Stabthermometer aus derselben Glassorte werden nur dann übereinstimmende Angaben haben, wenn die Ausdehnung des Milchglases nicht allzu sehr von der des Thermometerglases abweicht. Dies trifft für die meisten älteren thüringischen Glassorten zu, so dass die frühere Annahme von der Uebereinstimmung der Angaben beider Thermometer-Typen mit einander berechtigt war. Erst mit

dem Aufkommen der Jenaer Thermometergläser, von denen das eine (59^{III}) eine besonders kleine Ausdehnung besitzt, ist hierin eine Aenderung eingetreten, wie dies zuerst GUMLICH und SCHEEL [1]) nachgewiesen haben. Die Genannten verglichen je zwei Stab- und Einschlussthermometer aus den Jenaer Glassorten 16^{III} und 59^{III} mit einander und fanden für die Thermometer aus Glas 16^{III} Uebereinstimmung innerhalb der Beobachtungsfehler, während bei den Thermometern aus Glas 59^{III} systematische Abweichungen hervortraten, die sich aus den Ausdehnungsunterschieden von Skala und Kapillare hinreichend erklären liessen. Für die Ausdehnungskoeffizienten von Glas 59^{III} wurden dabei die in den *Wissenschaftlichen Abhandlungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt* 2, S. 129, 1895, gegebenen Werthe zu Grunde gelegt, während für die Ausdehnung des Skalenglases mangels direkter Bestimmungen eine vorläufige Annahme genügen musste.

Da aber die Einschlussthermometer weit verbreitet sind, so lag für mich der Wunsch nahe, diese Annahme durch eine besondere Untersuchung über die Ausdehnung des Skalenglases zu prüfen, und dadurch zugleich die genaue Beziehung der beiden verschiedenen Thermometertypen zu einander festzustellen.

Ich liess zu diesem Zwecke von dem Thermometerfabrikanten C. RICHTER in Berlin einige Instrumente von thermometerartigem Aussehen anfertigen, wie nebenstehend eines abgebildet ist.

Der Skalenstreifen ist bei diesen Instrumenten an seinem unteren Ende durch eine Glasstütze mit dem Umhüllungsrohr verschmolzen, so dass er sich frei nach oben ausdehnen kann, er trägt am oberen Ende eine 4 mm lange Skala, die in 20 Intervalle getheilt ist. Vor dem Skalenstreifen befindet sich ein Kapillarrohr, das am oberen Ende mit dem Umhüllungsrohr verschmolzen ist und auf der Rückseite vor der Theilung der Skala in deren Mitte einen horizontalen Strich hat. Das Kapillarrohr ist der bessern Führung wegen bis nach unten durchgeführt und wird, wie auch in der Abbildung ersichtlich, durch zwei Schlingen

[1]) Vergleichung zwischen Stab- und Einschlussthermometern aus gleichen Glassorten. *Zeitschrift für Instrumentenkunde* 17, S. 353—356, 1897.

aus Platindraht an der Skala festgehalten, ganz so wie bei einem vollständigen Einschlussthermometer nach FUESSSCHER Konstruktion.

Da sich bei Erwärmung das Umhüllungsrohr (von der Schmelzstelle mit der Skala an gerechnet) nach oben ausdehnt, wie die Skala auch, so kann an der bei Erwärmung eintretenden Verschiebung des rückseitig angebrachten Striches auf der Theilung der Ausdehnungsunterschied zwischen dem Umhüllungsrohr und dem Skalenstreifen beobachtet werden. Das am oberen Ende mit dem Umhüllungsrohr verschmolzene Kapillarrohr dehnt sich zwar nach unten hin aus, aber wenn es aus derselben Glassorte wie das Umhüllungsrohr verfertigt ist, nur um ebensoviel, als dieses sich nach oben ausdehnt; die Ausdehnungen nach den verschiedenen Richtungen heben sich also auf.

Die Entfernung von der untern Schmelzstelle der Skala bis zum Strich auf dem Kapillarrohr beträgt bei allen Instrumenten etwa 600 mm, so dass demnach die Gesammtausdehnung der Röhren für 100° Temperaturdifferenz in maximo rund 0,5 mm. betrug.

Ich liess nun im Ganzen 5 solcher Röhren anfertigen, von denen eine aus dem Jenaer Normal-Thermometerglas 16^{III}, die übrigen aus dem (härteren) Borosilikatglas 59^{III} hergestellt sind. Für die Skalenstreifen benutzte ich 4 aus verschiedenen Geschäften bezogene Glassorten. Eins dieser Skalengläser eignet sich besonders gut zum Zusammenschmelzen mit den Thermometergläsern, es wurde daher ausser für eine Röhre aus Glas 59^{III} auch für die Röhre aus 16^{III} verwendet.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass die Lage der Strichmarken zunächst bei Zimmertemperatur oder nach Einbettung der Instrumente in Eis, dann bei Einhängung in den Dampf siedenden Wassers und schliesslich nochmals in Eis beobachtet wurde. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der Tafel I zusammengestellt. Die Herkunft der Skalengläser ergiebt sich aus nachfolgender Uebersicht:

Bezeichnung	Herkunft
I	Glasfabrik GROSSE in Wiesau S.,
II	Glasinstrumentenfabrik ALEXANDER KÜCHLER & SÖHNE, Ilmenau.
III	Glasschleiferei STEINMANN in Ilmenau.
IV	Glashandlung SPINN & MENCKE, Berlin.

Tafel I.

Tag	Temperatur der Röhren.	Röhre aus Glas:	16^{III}	59^{III}	59^{III}	59^{III}	59^{III}
		Skalenglas von:	GROSSE	GROSSE	KÜCHLER	STEINMANN	SPINN & MENCKE
			Lage der Marken in mm.				
11.8.99	0°		+0,006	+0,091			
	100,05		—0,030	—0,110			
	0		0,000	+0,074			
29.8.99	0		+0,001	+0,080			
	99,83		—0,028	—0,110			
	0		0,000	+0,074			
9.1.00	20,3		0,000	+0,030	+0,039	+0,087	+0,093
	0		+0,007	+0,077	+0,077	+0,123	+0,133
10.1.00	0		+0,007	+0,087	+0,070	+0,128	+0,143
	99,88		—0,030	—0,110	—0,121	—0,063	—0,037
	0		+0,002	+0,073	+0,067	+0,122	+0,135
12.1.00	0		+0,006	+0,084	+0,074	+0,123	+0,130
	100,26		—0,032	—0,110	—0,119	—0,065	—0,046
	0		0,000	+0,080	+0,071	+0,119	+0,128
15.2.00	17,5		0,000	+0,044	+0,043	+0,090	+0,097
	0		+0,002	+0,086	+0,079	+0,120	+0,132
	100,08		—0,027	—0,115	—0,130	—0,045	—0,038
	0		0,000	+0,082	+0,064	+0,125	+0,131
	100,08		—0,027	—0,115	—0,128	—0,046	—0,035
	0		0,000	+0,079	+0,063	+0,127	+0,130
3.3.00	17		0,000	+0,055	+0,035	+0,093	+0,098
	0		+0,005	+0,078	+0,070	+0,123	+0,130
	99,82		—0,040	—0,115	—0,125	—0,065	—0,049
	0		0,000	+0,078	+0,070	+0,122	+0,125
	99,82		—0,031	—0,115	—0,131	—0,067	—0,044
	0		0,000	+0,080	+0,065	+0,127	+0,125
5.3.00	14		0,000	+0,054	+0,040	+0,094	+0,100
	0		0,000	+0,079	+0,077	+0,124	+0,129
	99,89		—0,033	—0,113	—0,114	—0,052	—0,053
	0		0,000	+0,080	+0,073	+0,120	+0,126
	99,89		—0,032	—0,111	—0,116	—0,054	—0,050
	0		0,000	+0,080	+0,076	+0,120	+0,126

Aus vorstehender Tafel leiten sich nun für die Ausdehnungsunterschiede folgende Werte ab:

Tafel II.

Tag	Temperatur unterschied	Röhre aus Glas: / Skalenglas von:	16^{III} Grosse	59^{III} Grosse	59^{III} Küchler	59^{III} Steinmann	59^{III} Spinn & Mencke
			1. Ausdehnungsunterschiede für das Temperaturintervall 0 bis 17,2° in mm.				
9.1.00	20,3°		0,007	0,047	0,038	0,036	0.040
15.2.00	17,5		0,002	0,042	0,036	0,030	0,035
3.3.00	17		0,005	0,023	0,035	0.030	0,032
5.3.00	14		0,000	0,025	0,037	0,030	0,029
Mittel	17°,2		0,004	0,034	0,036	0,031	0,034
			2. Ausdehnungsunterschiede für das Temperaturintervall 0 bis 100° in mm.				
11.8.99	100,05°		0,030	0,184			
29.8.99	99,83		0,028	0,184			
10.1.00	99,88		0,032	0,183	0,188	0,185	0,172
12.1.00	100,26		0,032	0,190	0,190	0,184	0,174
15.1.00	100,08		0,027	0,195	0,192	0,172	0,167
3.3.00	99,82		0,035	0,194	0,195	0,190	0,171
5.3.00	99,89		0,033	0,192	0,190	0,173	0,178
Mittel	100,0°		0,031	0,189	0,191	0,181	0,172
		m. F. einer Beob.	±0,0011	0,0019	0,0012	0,0035	0,0018

Die Ablesungen geschahen mit der Lupe, was der Bequemlichkeit wegen für einen geübten Beobachter gegen die Ablesung mit dem

Fernrohr oder Ablesemikroskop vorzuziehen ist. Die Uebereinstimmung der einzelnen Werthe für die gleiche Röhre ist zufriedenstellend. Der mittlere Fehler einer Beobachtung für das Intervall 0 bis 100° liegt zwischen 0,0011 und 0,0035 mm. und beträgt im Mittel 0,0021 mm., was nur 1,2 % der ganzen Beobachtungsgrösse ausmacht. Auch betragen die Ausdehnungsunterschiede für das Temperaturintervall 0 bis 17,2° gegenüber denen für das Intervall 0 bis 100° ein Sechstel, genau wie es dem Verhältniss der Temperaturunterschiede entspricht, so dass die Genauigkeit der Beobachtungen jedenfalls nichts zu wünschen übrig lässt.

Im Mittel haben sich nun für die 4 verschiedenen Skalengläser bei einer Erwärmung von 0 auf 100° folgende Unterschiede der Ausdehnung mit derjenigen der Thermometergläser ergeben:

Skalenglas	Röhre	
	aus Glas 16^{III}	aus Glas 59^{III}
I	0,031 mm.	0,189 mm.
II	—	0,191 „
III	—	0,181 „
IV	—	0,172 „
Mittel	0,031 mm.	0,183 mm.

Man ersieht hieraus, dass selbst Skalengläser von ganz verschiedener Herkunft keine sehr grossen Unterschiede in der mittleren Ausdehnung zeigen; die Abweichungen vom Mittel gehen nur bis 6 %.

Da nun nach den Untersuchungen von Thiesen und Scheel die Ausdehnung der Gläser 16^{III} und 59^{III} genau bekannt ist, so kann auch aus obigen Werthen die Ausdehnung der Skalengläser nach folgender Formel berechnet werden, worin α die lineare Ausdehnung des Thermometerglases, β diejenige des Skalenglases, n die Länge des sich ausdehnenden Glasrohres und Skalenstreifens, k der beobachtete Ausdehnungsunterschied bedeuten.

Es ist unter der Annahme $\beta > \alpha$:

$$n(1+\beta t) - n(1+\alpha t) = k,$$

daraus folgt

$$\beta = \alpha + \frac{k}{n t}.$$

Führt man dann die Zahlenwerthe ein, wobei zu setzen ist

$$\text{für Glas } 16^{III}: \alpha_{lin} = 10^{-6}\left(772{,}3 \frac{t}{100} + 35{,}0 \left(\frac{t}{100}\right)^2\right)$$

$$\text{,, ,, } 59^{III}: \alpha_{lin} = 10^{-6}\left(568{,}0 \frac{t}{100} + 24{,}5 \left(\frac{t}{100}\right)^2\right)$$

für Skalenglas	I	II	III	IV
$n =$	603	606,5	607,5	608 mm.

so ergeben sich für die mittlere lineare Ausdehnung der vier Skalengläser zwischen 0 und 100° folgende Werthe:

Skalenglas	β
I	0,000 009 06
II	9 07
III	8 90
IV	8 75
Mittel	0,000 008 95.

Es ist dies fast genau derselbe Werth den GHMLICH und SCHEEL in

ihrer oben angegebenen Abhandlung (nämlich 0,000009) ihren Berechnungen zu Grunde gelegt haben.

Auf Grund der von Thiesen in den *Metr. Beiträgen* N° 3 gegebenen Entwicklungen berechnet sich die Differenz zwischen den Angaben des Einschluss- (t') und des Stabthermometers (t) nach der Formel

$$t' - t = T(100 - T)((S - K) + (s - k)T),$$

in welcher T die Temperatur, S und K die mittlere lineare Ausdehnung von Skala und Kapillare zwischen 0 und 100°, sowie s und k die Aenderungen dieser Ausdehnungskoeffizienten S und K mit der Temperatur bedeuten.

Setzt man dann die Werthe für die Ausdehnung der Gläser 16^{III} und 59^{III} und für das Skalenglas den mittleren Werth ein, so ergeben sich nachstehende Unterschiede zwischen den Angaben der Einschluss- und Stabthermometer aus den beiden Jenaer Glassorten:

Grad	$t' - t$	
	16^{III}	59^{III}
10	+ 0,001°	+ 0,003°
20	+ 0,002	+ 0,005
30	+ 0,002	+ 0,007
40	+ 0,003	+ 0,008
50	+ 0,003	+ 0,008
60	+ 0,003	+ 0,008
70	+ 0,003	+ 0,007
80	+ 0,002	+ 0,006
90	+ 0,001	+ 0,003

Um diese Beträge stehen die Einschlussthermometer *höher* als die Stabthermometer aus gleicher Glassorte. Es erfordern also die vollständig wegen Kaliber, Theilung, Gradwerth, Eispunkt, Wasserstoffthermome-

ter reduzirten Angaben der Einschlussthermometer noch die Anbringung obiger Korrektionen, um mit den Stabthermometern übereinzustimmen.

Für höhere Temperaturen werden die Abweichungen natürlich bedeutend grösser und würden beispielsweise für Thermometer aus Glas 59^{III} bei 400°—0,34° und bei 500°—0,58° betragen.

Es muss übrigens noch bemerkt werden, dass die hier beschriebenen Versuche nur die mittlere Ausdehnung für das Skalenglas ergeben haben, und daher für die Aenderung seiner Ausdehnung zur Berechnung der Abweichungen eine Annahme nötig war. Für das zweite Glied der Ausdehnung wurde ebenso wie von GUMLICH und SCHEEL 80.10^{-10} angenommen. Eine kleine Rechnung zeigt, dass der Einfluss dieses zweiten Gliedes auf die Abweichungen sehr gering ist, vernachlässigt man ihn ganz, so ändern sich die in der kleinen Tafel gegebenen Werthe nur um 0,0005 bis 0,001°; es kommt also für die vorliegende Untersuchung gar nicht darauf an, dass wir die Grösse des zweiten Gliedes genau kennen.

Im Anschluss hieran sei mir gestattet, noch einige Worte über die Vorzüge und Nachtheile der beiden Thermometertypen hinzuzufügen.

Es ist wohl zweifellos und wird durch die vorstehend beschriebene Untersuchung noch erhärtet, dass für rein thermometrische Untersuchungen (Fundamentaluntersuchungen) das Stabthermometer den Vorzug verdient, da es bei der Berechnung der Temperaturen eine einfachere Theorie zulässt. Derartige Untersuchungen werden aber höchst selten und dann nur von Instituten, die daran im weitestgehenden Maasse interessirt sind, wie z.B. die Physikalisch-Technische Reichsanstalt oder das internationale Maass- und Gewichtsbureau in Breteuil, ausgeführt. Im allgemeinen wird das Thermometer als Hülfsinstrument bei physikalischen, chemischen, physiologischen, technischen oder dergl. Beobachtungen verwendet und in solchen Fällen eignet sich ebenso zweifellos das Einschlussthermometer seiner leichteren und deutlichern Ablesefähigkeit wegen viel besser als das Stabthermometer, das zur Ablesung erst eines grösseren Instrumentarium bedarf. Zur Vermeidung der Parallaxe muss das Stabthermometer bei der Ablesung durch das Fernrohr von vorn und hinten abgelesen werden, oder um seine vertikale Achse gedreht werden, beides ist umständlich und nur unter besonderen Um-

ständen ausführbar. Auch lässt sich dies nur bei Thermometern ohne eingeschmolzenen Emailstreifen thun. Das Einschmelzen von Emailstreifen geschieht, um ein bequemes Spiegelbild des Strichs zu erhalten, ist aber für verschiedene Gläser mit Schwierigkeiten verbunden; am besten lässt sich dies bei bleihaltigen Gläsern bewerkstelligen, wie sie vielfach in Frankreich und England verwendet werden, die aber in thermischer Beziehung, namentlich bezüglich der Nachwirkung und Depression, nachtheilige Eigenschaften haben. Die thermisch guten Jenaer Gläser lassen sich bis jetzt nicht gut mit Emailstreifen versehen, da sie dann Neigung zum Einspringen zeigen. Es ist überhaupt ein Nachtheil der Stabthermometer, dass sie grosse Neigung zum Einschränken und zu Hautrissen zeigen, die dann beim Gebrauch weiterreissen und das Thermometer zerstören.

Ferner ist die Anbringung einer guten Theilung bei Stabthermometern wegen der meist nicht völlig cylindrischen Beschaffenheit der Röhre recht schwierig, ebene gerade Flächen wie die Milchglasskalen lassen sich leichter und genauer mit Theilung versehen. Auch hält die Farbe in den Strichen und Zahlen bei Stabthermometern nich fest, falls sie nicht eingebrannt ist, und bei Neueinreibung der Striche entsteht jedesmal eine veränderte Theilung.

Alle diese Nachtheile fallen bei den Einschlussthermometern fort, freilich muss auf ihre Herstellung die grösste Sorgfalt verwendet werden.

Insbesondere ist die Skalenbefestigung so auszuführen, dass eine Verschiebung ausgeschlossen ist. Zu diesem Zwecke wird die Skala nach Art der Fuessschen Skalenbefestigung zwischen zwei Glasbecher gesetzt, deren oberer eine zwischengelagerte Feder trägt. Hierbei ist besonders darauf zu achten, dass der Einschnitt der Glasbecher so gemacht ist, dass die Skala im tiefsten Punkt aufruht und nicht nach den Seiten ausweichen kann. Die Feder ist aus bestem Stahl herzustellen und gut zu härten, es ist beim Zuschmelzen des Thermometers eine Erhitzung der Feder zu vermeiden, damit sie nicht die Härtung verliert. Auch muss man bei Einschlussthermometern von Zeit zu Zeit kontrolliren, ob die Feder noch intakt ist, um eine etwa eintretende Verschiebung der Skala rechtzeitig zu bemerken. Zur Sicherung der Skalenlage und zur Kontrolle der Ausdehnung der Skala ist auf der Rückseite des Kapillarrohrs eine Strichmarke anzubringen, wie dies bereits seit Jahren bei den Fuessschen Thermometern geschieht.

Charlottenburg, im September 1901.

SCHWERKRAFTSBESTIMMUNGEN AUF DEM AUSTRALISCHEN FESTLANDE.

VON

G. VON NEUMAYER.

Es sind kaum zwei Decennien verflossen, seitdem die Bestimmung der Länge des einfachen Sekundenpendels oder mit anderen Worten die Bestimmung der Schwerkrafts-Konstanten in grösserem Umfange wieder in Aufnahme gekommen ist. Durch Verkettung von mancherlei Umständen waren die Beobachtungen der Länge des einfachen Sekundenpendels nach der grossen Zeit vom Kater, Sabine und Bessel etwas im Rückgange, um nicht zu sagen in den Verfall geraten, und haben wir doch vor einer gelehrten Gesellschaft dahin zielende Darlegungen vernehmen müssen, dass die Beobachtungen mit einem guten Barometer zur Bestimmung der Schwerkrafts-konstanten geeigneter seien als Beobachtungen mit dem Reversions-Pendel. [1]) Das hat sich unterdessen gründlich geändert, und man widmet der Bestimmung der Schwerkrafts-Konstanten, der Vertheilung der Gravitation eine Sorgfalt, wie man das nach den berührten Vorgängen kaum hätte erwarten sollen. Grössere Gebiete wurden der Untersuchung unterworfen, um die Vertheilung der Schwerkraft auf denselben zu erforschen, fast könnte man sagen, es wurden nun mit einem Male Gravitations-Landesvermessungen ausgeführt in ähnlicher Weise wie dies mit Beziehung auf die Erforschung der geologischen Verhältnisse, und mit Beziehung auf die Verteilung der erdmagnetischen Kraft schon seit langer Zeit der Fall gewesen ist. Forscht man nach den Ursachen dieses Wandels, so ist derselbe in

---

[1]) Siehe Verhandlungen des VI. Deutschen Geographen-Tages in Dresden.

erster Linie darauf zurückzuführen, dass man klarere Einsicht in das Wesen der Erscheinungen gewonnen hatte, dass man glaubte Beziehungen zwischen der Tektonik der Erdrinde, den geologischen Formationen und den erdmagnetischen Elementen gefunden zu haben. Allein nicht zu dem geringsten Theile ist der Wandel in diesem Forschungsgebiete darauf zurückzuführen, dass die Mittel zur Bestimmung der Schwerkrafts-Konstanten sehr gegen die früher in Anwendung gewesenen, vereinfacht worden sind Während man in den ersten Zeiten der Arbeiten auf diesem Gebiete fast nur Bestimmungen der Länge des einfachen Sekundenpendels auf absolutem Wege vornahm, die ihrer Kompliciertheit wegen und infolge davon, wegen der ihnen anhaftenden Fehlerquellen schwierig auszuführen waren, ist man im Laufe der Zeit zu den relativen Bestimmungen mit konstanten Pendeln übergegangen. Diese relativen Bestimmungen bewirkten mit einem Male die Vergleichbarkeit der an verschiedenen Orten erhaltenen Beobachtungen, weil die Unsicherheit des bei den absoluten Messungen verwendeten Maassstabes eliminiert wurde, wodurch Ergebnisse erzielt werden konnten, die Licht auf das Maassgebende in der Vertheilung der Schwerkraft zu bringen vermochten. Denn das störende Element, welches in der Unsicherheit der Maassstäbe erkannt werden musste, brachte solche Verwirrung in die Ergebnisse, dass das Mistrauen, das man in Beziehung auf Pendelbeobachtungen hegte, nur all zu erklärlich war. Mit dem Einführen internationaler Maasse d. h. als es überhaupt möglich geworden war, die verschiedenen Maasssysteme auf eine einheitliche Norm zurückzuführen, was erst gegen Ende der sechziger Jahre im vorigen Jahrhundert möglich wurde, trat eine wesentliche Verbesserung in der Beurtheilung der Ergebnisse mittels Pendelbeobachtungen ein. Nun konnte man auch den von BESSEL in seinen berühmten Untersuchungen über die Länge des einfachen Secunden-Pendels [1]) vorgezeichneten Weg mitAussicht auf Erfolg betreten; es konnte nun den verschiedenen auf die Bestimmungen einen Einfluss äussernden Umständen Rechnung getragen werden. Das Gleiten der Messerschneiden, das Biegen des Pendels bei den Schwingungen und dasMitschwingen der Unterlage konnten nun untersucht und in

---

[1]) Untersuchungen über die Länge des einfachen Sekundenpendels von BESSEL.
Aus den Abhandlungen der Akademie zu Berlin für 1826.

Rechnung gebracht werden. Wurde auf diese Weise die Sicherheit der Bestimmungen der Schwerkrafts-Konstanten und damit die Vergleichbarkeit an verschiedenen Orten der Erde wesentlich erhöht, so blieb doch immer die Methode der Bestimmungen auf absolutem Wege vergleichsweise selten geübt, weil in der Ausführung erhebliche Geübtheit erfordernd und umständlich. Aus diesen Erwägungen entwickelte sich nach und nach die Praxis der Gravitations-Bestimmung mit invariabeln Pendeln in immer ausgedehnterem Maasse. Die Anwendung von Secunden-Pendeln erforderte auch, wenn dieselbe als invariabele Pendel benutzt wurden, eine besonders feste Aufstellung (Stativ) und selbst, als man zu dem $^3/_4$ Secunden-Pendel (halbe Länge des Secunden-Pendels) überging, war die Wahrscheinlichkeit durch mangelhafte Aufstellung, u. s. w. Fehler zu begehen, zwar nicht unwesentlich verringert, aber immerhin noch eine völlige Immunität davon nicht gewährleistet. Erst als durch des Kaiserlich Königl. Obersten Herrn von Sterneck's Arbeiten dargethan wurde, dass mit einem ungleich leichteren Pendel, einem invariabeln halb-Secunden-Pendel, bei einer festen Aufstellung vortreffliches erzielt werden könne, trat die Forschung auf dem Gebiete der Schwerkrafts-Bestimmung in eine ganz neue Phase, und wurde eine Epoche machende Umwälzung herbeigeführt. Kaum zwei Decennien sind verflossen, und schon sind ausgedehnte Gebiete der Erde in Beziehung auf die Vertheilung der Schwerkraft in denselben vermessen, und selbst in entfernteren Erdtheilen, wo noch hinsichtlich der Landesvermessung erhebliche Aufgaben zu lösen waren, ging man mit Arbeiten der bezeichneten Art voran. So nahm z. B. ein Kommitee der Königl. Gesellschaft (Royal Society) der Kolonie Victoria in Australien die Schwerkraftsbestimmungen in grösserem Maassstabe in Angriff, so dass zu hoffen steht, es werden in nicht zu ferner Zeit auch in jenem Lande, das schon so hervorragendes auf dem Gebiete der geodätischen, geologischen und erdmagnetischen Forschung geleistet hat, auf Grundlage der nach neueren Methoden und mit nach neuerer Construction ausgeführten Instrumenten wichtige Beiträge für diesen Zweig der Erdforschung erzielt werden können. Da nun Untersuchungen dieser Art auf der südlichen Hemisphäre noch nicht in grösserer Zahl ausgeführt worden sind, so dürfte es sich verlohnen, einen kurzen Ueberblick über die Bestimmung der Schwerkraft-Konstanten in Melbourne zu geben, und zwar um so mehr als dort auch schon vor beinahe 40 Jahren von mir Bestim-

mungen der Länge des einfachen Secunden-Pendels auf absolutem Wege ausgeführt worden sind.

Zunächst soll etwas näher auf die von mir ausgeführte Untersuchung über die Länge des einfachen Sekunden-Pendels in Melbourne eingegangen, in Kürze der Apparat beschrieben und das Ergebniss kurz angeführt werden. Auch scheint es mir wichtig die mit dem identischen Apparate später in Deutschland, und zwar in Altona, Berlin und Königsberg ausgeführten Beobachtungen, in Beziehung zu jenen in Melbourne erhaltenen zu bringen. Ein besonderes Interesse knüpft sich auch an meine Untersuchungen, weil ein ganz ungewöhnlicher Grad von Sorgfalt auf die Ermittelung der Korrektionen des Maassstabes verwendet worden ist.

Auf diese Darlegungen werde ich noch die Ergebnisse der Beobachtungen mit Relativ-Pendeln englischer Konstruktion und ferner mit solchen nach Sterneck folgen lassen.

Dadurch werden die Melbourner Bestimmungen auch in Beziehung zu den Schwerkrafts-Bestimmungen in Kew (England) und auf der Türkenschanze in Wien gebracht werden können. In Verbindung mit den Beziehungen der Melbourner Beobachtungen zu den betreffenden Werthen in Berlin, Königsberg und Altona scheint mir eine solche zusammenfassende Besprechung des Wertes der Gravitations-Konstanten in Melbourne von besonderem Interesse zu sein. Dass hierbei die Möglichkeit gegeben ist eine Bestimmung der Länge des einfachen Secunden-Pendels auf absolutem Wege benützen zu können, verleiht dem Observatorium für Schwerkrafts-Bestimmungen daselbst eine erhöhte Bedeutung. Wenn es auch erwiesen zu sein scheint, dass im Allgemeinen Pendellänge-Bestimmungen auf absolutem Wege mit nur *einem* Reversions-Pendel etwas zu geringe Werthe ergeben, so kann das, meines Erachtens nach, nur die Anregung bewirken, dass baldigst absolute Pendellänge-Bestimmungen mit zwei Pendeln unter Berücksichtigung aller die Genauigkeit beeinflussenden Umstände auch in Australien ausgeführt werden. Es wird bei diesem Vorgehen möglich werden Melbourne als einen Basisort für Schwerkrafts-Bestimmungen auf dem Australischen Kontinent zu gewinnen, eine Sache die für eine systematische Schwerkrafts-Landesvermessung in jenen entfernten Erdtheilen von hoher Bedeutung werden kann.

Wenn ich nunmehr zur Beschreibung des von mir benutzten Reversions-Pendels und zu den damit befolgten Methoden der Beobachtung

übergehe, so bemerke ich dass ich im Allgemeinen bei meinen Untersuchungen den klassischen Arbeiten BESSEL's folgte, wie dieselben in seiner berühmt gewordenen Abhandlung [1]) über die Bestimmung der Länge des einfachen Sekundenpendels niedergelegt sind. Erklärend muss hier nur gleich bemerkt werden, dass das Pendel, welches ich benutzte, in der angewandten Form zum ersten Male durch mich verwendet wurde, aber allerdings nach den von BESSEL als wünschenswerth bezeichneten Abänderungen der Konstruktion des Reversions-Pendels von KATER-BOHNENBERGER [2]). Der Grundgedanke dieser Veränderung der Konstruktion ist darin zu erkennen, dass das Pendel nach der äusseren Form vollständig symmetrisch gestaltet ist, wodurch der Widerstand der Luft für dieselben Beobachtungs-Reihen eliminiert werden kann. Ferner wird zur Erzielung der völligen Gleichheit der Schwingungszeit in beiden Lagen (leichtes Gewicht oben und leichtes Gewicht unten) nicht durch ein adjustierbares Gewicht bewirkt, sondern durch ein symmetrisches Kürzen der beiden Enden des Pendels. Diese Veränderung hat noch den Vorteil, dass das feste Gewicht in der Mitte des Pendels, das zur Adjustierung der Schwingungszeit nicht benutzt wird, die Unveränderlichkeit des Pendels derart erhöht, dass es wie ein invariabeles, mit grösserer Sicherheit zur relativen Bestimmung benutzt werden kann. Die Länge des von mir verwendeten Pendels betrug zwischen den Messerschneiden, um welche es schwingt, ungefähr 1 Meter. Ueber die Methoden der Beobachtung sei zuerst noch erwähnt, dass das schwere Gewicht, welches der äusseren Form nach mit dem leichten gleich ist, bald oberhalb, bald unterhalb des Schwerpunktes bei den Schwingungen sich befand. Ferner konnten diese cylindrischen Gewichte einmal an dem einen der Enden der Pendelstange, so dann auch an dem anderen Ende befestigt werden, wodurch ein Vertauschen derselben an der Pendelstange ermöglicht wurde. Im übrigen wurde bei den Schwingungs-Beobachtungen auch die Seite des Pendels von welcher die Befestigung der cylindrischen Gewichte an der Stange erfolgte, bald dem Beobachter zugewandt, bald von ihm abgewandt, während es seine Schwingungen ausführte, wodurch also ermöglicht wurde, dass nicht immer derselbe Teil der Messerschneide auf dem gleichen Achatlager schwang.

---

[1]) Siehe die obige Fussnote.
[2]) Obige Abhandlung Seite 96.

Ein Vertauschen der Messerschneiden in ihren Lagern schien nicht ratsam, namentlich aus Rücksicht auf Vermeiden der Variabilität des Apparates. Der Kopf mit den Achatlagern und der Vorrichtung zum Heben und Senken der Messerschneiden in Beziehung auf dieselben war an einem schweren Cedernblock, dessen Enden zu beiden Seiten in Mauerwerk eingelassen waren, derart befestigt, dass ein Mitschwingen, das bei Anwendung eines Stativs unvermeidlich ist, ausgeschlossen schien. Die Beobachtungen wurden zumeist am späten Abend, wenn völlige Ruhe in der Umgebung herrschte und grössere Temperatur-Schwankungen im Beobachtungsraume vermieden werden konnten, ausgeführt. Die zu den Beobachtungen benutzte Pendeluhr wurde durch Zeitbestimmungen strengstens kontroliert und hat sich während der ganzen Dauer der Beobachtungen vortrefflich bewährt. Die Coincidenzen des Uhrpendels mit dem Reversions-Pendel wurden in der gleichen Weise, wie bei den Bessel'schen Untersuchungen, beobachtet und bedarf es deshalb einer näheren Beschreibung nicht. Hinsichtlich der Untersuchung der einzelnen Theile des Apparates, der Lage des Schwerpunktes, des Ausdehnungs-Coefficienten, der Reduktion der Beobachtungen wurde gleichfalls in der von Bessel vorgezeichneten Weise verfahren. Erwähnt mag noch werden, dass die Anfangs-Amplitude der Schwingungen sich in einzelnen Fällen bis zu einem Grade und sellbst etwas darüber erhob, wodurch ermöglicht wurde die einzelnen Reihen über die Dauer einer Stunde und darüber auszudehnen, andererseits aber das Gleiten der Messerschneiden auf den Achatlagern sowohl wie die Durchbiegung der Pendelstange einen, wenn auch geringen Einfluss äussern konnte.

Sieht man ab von einigen Voruntersuchungen während der Monate Juli und August 1863, so war die eigentliche Beobachtungsserie über die Zeit vom 1. September bis 17. October 1863 ausgedehnt. Weiter in den Sommer hinein durften der unvermeidbaren, erheblichen Temperaturschwankungen wegen, die Untersuchungen nicht ausgedehnt werden. Die genaue geographische Lage der Achatlager, auf welchen das Pendel schwang war: 37°50′4″ Süd-Breite und 9^h 39^m $55{,}4^s$ Ost-Länge von Greenwich. Die Höhe des Pendels betrug über dem Meere 18,0 Meter, die Entfernung von dem Durchgangszimmer des neuen Observatoriums von Melbourne 308,42 Meter in der Richtung nach Süd 36°30′ Ost.

Zur Messung der Entfernung der Messerschneiden in jeder einzelnen

Reihe wurde ein Vertikal-Komparator nach meiner Konstruction benutzt und auf die Ermittelung der Konstanten des Maassstabes eine besondere Sorgfalt verwendet. Nach einer erheblichen Reihe von Vergleichsversuchen, die sich über einen grossen Zeitraum erstrecken, gelangte ich endlich zu einem befriedigenden Endergebniss, das hier aus der Original-Abhandlung „Bestimmung der Länge des einfachen Secunden-Pendels auf absolutem Wege" [1]) abgedruckt werden mag, wobei erwähnt sei, dass die einzelnen Vergleichungen in Gruppen zusammen gefasst worden sind.

Das Endergebniss der Vergleichungen ist:

Gruppe.	Länge vom Stab. *P.L.* bei + 58° Fahr.
1	1 m. + 438 μ
2	+ 447 μ
3 und 5	+ 459 μ
4	+ 437 μ
6	+ 437 μ
7	+ 442 μ
Mittel:	+ 443,3 μ

Zieht man dagegen ohne Rücksicht auf die obige Gruppeneintheilung aus sämmtlichen Vergleichungen einen Mittelwerth, so ergiebt sich + 445 μ, welcher Werth den Pendelbeobachtungen zu Grunde gelegt wird *P. L.* bedeutet Pendel-Maassstab-Lohmeier, wodurch der Name des Verfertigers desselben bezeichnet wird.

Unter Berücksichtigung aller auf das Resultat einen Einfluss äussernden Elemente ergibt sich für den Ort der Beobachtungen:

$$\text{für } L = 0{,}9929020 \text{ m und}$$
$$\text{für } g = 9{,}79955 \quad \text{m.}$$

Werden diese Werthe auf das Meeres-Niveau reduciert, so haben wir:

$$L = 0{,}9929120 \text{ m}$$
$$g = 9{,}79965 \quad \text{m.}$$

[1]) Aus den Abhandlungen der K. bayerischen Akademie der Wissenschaften. II. Cl. XXI. Band III. Abt.

Dieser Werth stimmt mit dem aus den HELMERT'schen Feststellungen sich ergebenden überein.

Wie in der Einleitung zu diesem Aufsatze hervorgehoben worden ist, war das Pendel „LOHMEIER auch als Relativ-Pendel, da es auch in Altona, Berlin und Königsberg in ganz dergleichen Weise für Schwerkraftsbestimmungen benutzt worden ist, zu verwenden: Es schreibt hierüber Geheimrat HELMERT, dem die Endergebnisse der Beobachtungen vorgelegt worden sind, wie folgt: „Reduciert man alle L oder g auf die letzte in Berlin ausgeführte Maassvergleichung (die ja im wesentlichen mit dem Endresultate übereinstimmt), so folgt:

Melbourne	0,9929120 m.	$g = 9{,}79965$ m.
Altona (A)	0,9943043 m.	$g = 9{,}81339$ m.
Berlin (B)	0,9941754 m.	$g = 9{,}81212$ m.
Königsberg (K)	0,9944077 m.	$g = 9{,}81441$ m.

HELMERT bemerkt weiter: „Damit werden gegen meine theoretische Formel die Störungen bezw. in A, B und K gleich —14, —49 und —14 in Einheiten der 5. Stelle". Nach STERNECK sind sie in Hamburg und Berlin + 46 und + 43; schliesst man ferner Königsberg mittels der Fadenpendelmessungen von BESSEL und PETERS an STERNECK's Werth für Berlin an, so folgt die Störung in Königsberg gleich + 38. Es stehen sich also gegenüber:

Lohmeier.	Wiener System.	Differenz
—14	+ 46	+ 60
—49	+ 43	+ 92
—14	+ 38	+ 52
	Mittel:	+ 68

Nach einigen weiteren Ausführungen, die hier nicht näher verfolgt werden sollen [1]), bemerkt HELMERT noch das Folgende: „Da das „Wiener System" etwa 0,00031 mehr giebt als BESSEL in Berlin, so erscheint absolut NEUMAYER's Melbourner Bestimmung gegen BESSEL, Berlin, nur um 0,00015 m. zu klein."

Da in dem Vorgehenden auf das Wiener-System Bezug genommen

[1]) Oben citierte Abhandlung Seite 524.

wurde, so wird es von Interesse sein, noch etwas Näheres über die durch die Kaiserl. Königl. Oesterreich. Marineofficiere ausgeführten Beobachtungen in Melbourne anzuführen; es wird dies denn auch hier geschehen und werden gleichzeitig einige Messungen der Schwerkrafts-Konstanten, die von englischen Gelehrten ausgeführt worden sind, erwähnt werden. Ein Bericht über diese letzteren Messungen befindet sich in den Proceedings of the Royal Society of Victoria; von besonderem Interesse sind in dem Bericht des Gravity-Survey Committee die Ausführungen des Herrn E. F. J. Love, Secretair dieses Komitée's [1]).

Genau dreissig Jahre nach der Zeit, da von mir in Melbourne absolute Bestimmungen der Schwerkrafts-Konstanten gemacht worden waren, wurden von Herrn Baracchi mit drei invariabeln Pendeln nach Kater's Konstruktion Beobachtungen im Observatorium in Melbourne ausgeführt. Die in Frage stehenden Pendel waren in dem trigonometrischen Vermessungsamt von Indien verwendet worden und überdies, wie General Walker mitteilt, der Reihe nach von Sabine, Baily, Airy und Mc Clear zu Schwerkrafts-Bestimmungen benutzt worden. Kapitain Basevi nahm zwei von diesen, nämlich N° 4 und 6 nach Indien im Jahre 1864, wo sie während acht vollen Jahren zu Schwerkrafts-Bestimmungen verwendet wurden, und zwar vorzugsweise auf dem Central-Meridianbogen der grossen Indischen Vermessung. In den Jahren 1881 und 1882 wurden dieselben Pendel vom Obersten Herschel in Greenwich und Kew beobachtet, worauf sie später in Nord-Amerika, in Washington und Hoboken, verwendet und noch später in Auckland, Sydney, Singapore, Tokio, San Francisco rundum die Erde zu Schwerkrafts-Beobachtungen herangezogen wurden. In den Jahren 1888 und 1889 wurden auf's Neue eingehende Untersuchungen mit diesen Pendeln angestelt, da sich erhebliche Differenzen gegen die Resultate von 1882 ergeben hatten. In dem Berichte des Herrn Baracchi [2]) heisst es in der Uebersetzung wörtlich:

„Diese Pendel kamen im November 1892 in Melbourne an, und es machte Mr. Ellery alle Vorbereitungen, um sie auf dem Observatorium der Beobachtung unterwerfen zu können. In der Mitte des Monats

---

[1]) Vol VI. (New Series) herausgegeben Januar 1894 Seite 164 ff, bearbeitet von Pietro Baracchi.

[2]) Proceedings of the Royal Society of Victoria Vol. VI. (New Series).

Juni war alles geordnet für die Beobachtung, sodass Mr. Love damit beginnen konnte.

Ungefähr um dieselbe Zeit machte Leutnant Elblein von dem oesterreichischen Kriegsschiff „Saida" Beobachtungen mit 3 halb-Secundenpendeln nach dem Modell des Obersten von Sterneck, wodurch eine unabhängige Basis errichtet wurde, nämlich: Die auf Wien (Türkenschanze) bezogene, wo die Schwerkrafts-Konstante auf absolutem Wege durch Oppolzer bestimmt worden war. Dadurch wurde die Bedeutung der Melbourner Beobachtung mit Kater's Pendeln bedeutend erhöht, denn nunmehr konnten die mit ihnen erhaltenen Resultate durch zwei ganz verschiedene Beobachtungserien auf ihre Zuverlässigkeit geprüft werden. Es wurde denn auch infolge davon entschieden, die Untersuchungen weiter auszudehnen, als es ursprünglich beabsichtigt war, indem man die neuerlichen Untersuchungen in Greenwich und Kew als Normal-Werthe nahm, wodurch eine befriedigende Basis, auf welche alle anderen Bestimmungen der Gravitäts-Konstanten in Australien, mit Kater's oder irgend einem anderen Pendel angestellt, zurückgeführt werden können. Das Observatorium in Melbourne besass alle für die Beobachtungen erforderlichen Bedingungen in ausgedehnter Weise.

„Der Werth der Schwerkrafts-Bestimmungen nach relativen Methoden hängt lediglich von der Unveränderlichkeit der benutzten Pendel ab. Es ist erwiesen, dass solche Pendel, wenn sorgfältig behandelt, unverändert bleiben, und also während einer Reihe von Jahren benutzt werden können, ohne dass die Messerschneiden auf's Neue geschliffen werden müssten...."

„Die Beobachtungen mit diesen Pendeln wurden in dem östlichen Untergrund-Zimmer in dem Hauptgebäude des Melbourner Observatoriums, wo ein Stein-Fundament alle Garantie für Stabilität darbot und gleichzeitig die Temperatur ziemlich gleichmässig erhalten werden konnte, ausgeführt."

Wir können hier nicht weiter auf die Einzelheiten der Beobachtungen eingehen; ebenso wenig wie auf die Methoden der Reduktion derselben. Es bieten dieselben auch nichts von besonderem Interesse.

„Es sei nur erwähnt, dass Differenzen hervortraten zwischen den einzelnen Bestimmungen, die nicht so ohne Weiteres aufgeklärt werden konnten. Zunächst ist erwiesen, dass diese Differenzen des Unterschieds der Schwingungen während derselben Zeiteinheit, auf Anomalien in Melbourne und Sydney zurückzuführen waren. Es erwies sich deshalb eine

besondere Untersuchung darüber als nothwendig. Man kann nur konstatieren, dass unter der Annahme einer ernsten Veränderung der Pendel im Laufe der Reise solche Veränderungen während der Reise nach Sydney gerade den entgegengesetzten Character angenommen haben müssten; bei Annahme einer solchen unwahrscheinlichen Verkettung von Umständen, müsste sich aus den angestellten Beobachtungen ein grosser Defekt der Schwerkraft in Melbourne ergeben und ein ähnlicher Defekt, aber viel kleiner, in Sydney, wenn man Greenwich zum Vergleich heranzicht. Lässt man jede mögliche Differenz zwischen der beobachteten und berechneten Werthen, welche dem Unterschied der Länge zwischen Greenwich und den Australischen Kolonieen zugeschrieben werden kann, ausser Acht, so muss man sagen, dass dieses Resultat genau der Erwartung entspricht. [1]) Melbourne, welches 40 Meilen vom offenen Ozean entfernt liegt und ungefähr 250 Meilen von der Tiefwassermarke der 200-Fadenlinie, ist weit mehr eine Station von Kontinentalem Charakter als Sydney, welches in der Nähe der Küste des Stillen Ozeans liegt, und an einer Linie mit ihr übereinstimmend; die 200-Fadenlinie liegt da nur wenige Meilen von der Küste entfernt. Greenwich dagegen liegt auf einer Insel. Das allgemeine Resultat der Pendel-Beobachtungen geht dahin zu erweisen, dass die Nähe des Ozeans an kontinentalen Stationen den Werth von g (Schwerkrafts-Konstante) für eine gegebene Breite erhöht, während an Insel-Stationen dieselbe noch erhöht wird." Wir geben dieses Resultat ohne Kommentar, weil die Argumente für den Werth der Schwerkrafts-Bestimmung in Melbourne nicht ohne Interesse sind; es sei nur noch erwähnt, dass die Differenzen von welchen vorhin die Rede war, in einer einigermassen befriedigenden Weise aufgeklärt worden sind. Wenden wir uns nun den verschiedenen mit STERNECK'schen Pendel erhaltenen Ergebnissen zu.

Leutnant ELBLEIN gab Herrn ELLERY die vorläufigen Resultate seiner Halb-Sekunden-Pendel von unveränderlicher Beschaffenheit in Melbourne und Sydney. Die Periode einer Schwingung auf 0° reducirt und auf unendlich kleine Bögen, sowie auf den luftleeren Raum zurück gefürt, ergiebt sich aus drei halb-Sekunden-Pendeln

in Melbourne (86,5′ über dem Meeresniveau, 26,36 m.) zu 0,5066120 sec.,
in Sydney (140′ über dem Niveau der See, 42,67 m.) zu 0,5063920 sec.

[1]) Bericht dess Hernn LOVE vom 8. Marz 1894.

Und nimmt man den Werth für Wien nach Professor v. Oppolzer für $g = 9{,}80866$ m. wie derselbe durch das Reversions-Pendel im Jahre 1884 bestimmt worden war, so lassen sich daraus die folgenden, nicht auf das Meeresniveau zurückgeführten Werthe ableiten:

Melbourne....... $g = 9{,}80014$ m.,
Sydney......... $g = 9{,}79702$ m.

und auf das Meeres niveau reducirt:

Melbourne....... $g = 9{,}80020$ m.,
Sydney......... $g = 9{,}79713$ m.

Nach diesen Werthen sollte das indische Pendel 13,48 Schwingungen weniger in Sydney gemacht haben als die Anzahl der Schwingungen in Melbourne in einem mittleren Sonnentag. Die Werthe für g, von Melbourne aus den verschiedenen Quellen von oben abgeleitet, geben das Folgende:

Nach den Greenwich- und Melbourne Beobachtungen und unter der Annahme der Länge des Sekunden-Pendels in Greenwich zu 39,13734 englisch Zoll, ergiebt sich für

$$g = 9{,}79815 \text{ m.}$$

Nach den Beobachtungen in Kew und Melbourne wird, wenn man die Länge des Sekunden-Pendels in Kew zu 39,14008 engl. Zoll annimmt,

$$g = 9{,}79870 \text{ m.}$$

Der vorläufige von Elblein auf Oppolzer's Grundlagen gegebene Werth ist:

$$g = 9{,}80020 \text{ m.}$$

Nach Helmert's Feststellung wird Dr. Neumayer's Werth für

$$g = 9{,}79965 \text{ m.}$$

(und nicht, wie in der angezogenen Veröffentlichung augegeben, $g = 9{,}799607$ m.).

Daraus leitet man als Mittelwerth die Grösse von g ab, wenn man allen Beobachtungen die gleiche Berechtigung giebt, zu

$$g = 9{,}79918 \text{ m.}$$

oder 0,00047 m. kleiner als der von dem Schreiber dieses abgeleitete Werth.

Aus einer Bestimmung der Länge des Sekunden-Pendels in Hamburg (Seewarte), ausgeführt von Dr. A. MAHLKE (1891), [1]) und jener von Oberst STERNECK (1892), an derselben Stelle ausgeführt, ergiebt sich ein Unterschied im Werth g für Wien von 0,00058 m., um welchen Werth die MAHLKE'sche Bestimmung kleiner ist als jene von STERNECK ausgeführte.

Wenden wir diese Grösse auf die ELBLEIN'sche Bestimmung in Melbourne an, so haben wir

$$g = 9{,}80020 - 0{,}00058 \text{ m.} = 9{,}79962 \text{ m.}$$

für Melbourne, oder eine nur um dreihunderttausendstel Meter von dem von mir abgeleiteten Werthe verschieden, und zwar ist der ELBLEIN'sche Werth kleiner.

Nach einer brieflichen Mitteilung von Oberst VON STERNECK (22 December 1897) wurden in Melbourne noch Bestimmungen ausgeführt von den Schiffsleutnants MÜLLER, VON ELBLEIN (1893) und von GUBERTH (1894), aus welchen Beobachtungen sich nun ein definitiver Werth für

$$g = 9{,}80016$$

ableitet, weniger 0,00058, also

$$\begin{aligned} g &= 9{,}79958 \text{ m.} \\ &= \underline{9{,}79965 \text{ m.}} \text{ (nach NEUMAYER)} \\ & \quad 0{,}00007 \text{ m.,} \end{aligned}$$

d. h. der von Wien mit der Bestimmung von Hamburg abgeleitete Werth als Korrektion angebracht würde ergeben, dass die in Melbourne

---

[1]) Ann. d. Hydrogr. und Maritim. Meteor, Jahrgang 1892 Seite 126.

von mir in absoluter Weise ausgeführten Bestimmung von g um siebenhunderttausendstel Meter grösser ist als jene von Wien direkt abgeleitete. [1])

Soviel dürfte sich als ziemlich sicher ergeben, dass die in Melbourne auf das Meeresniveau reducirten Werthe sind:

$$L = 0,9929120 \text{ m.}$$
$$g = 9,79965 \quad \text{m.}$$

Der theoretische Werth für Montpellier-terrace Melbourne ist nach HELMERT:

$g = 9,79953$ m. während der beobachtete Werth für
$g = 9,79955$ m. ist,

woraus:

$$\text{Beobachtung—theorischer Werth} = + 0,00002 \, m.$$

Es dürfte von Interesse sein die nachfolgende Zusammenstellung der Schwerkrafts-Bestimmungen nach HELMERT hier anzufügen: [2])

---

[1]) Nach HELMERT bedarf übrigens die MAHLKE'sche Bestimmung für Hamburg noch einer negativen Korrektion im Betrage von einigen μ wegen Durchbiegung des Pendels. Nach den SCHUMANN'schen Beobachtungen ist die Schwerkraft in Hamburg 9,81393 m. Siehe Resultate der Pendel-Bestimmungen, Potsdam 1901 Seite 227.

[2]) „Verhandlungen der 11 allgemeinen Konferenz der internationalen Erdmessung in Berlin'', 1895 II. Theil, Seite 144, 177, 179. In Hamburg wurde an derselben Stelle, wo früher beobachtet wurde, von DR. SCHUMANN in den Tagen vom 27. September bis 2. October 1899 die Gravitations-Konstante bestimmt; das Ergebniss von dieser Bestimmung ist mir durch gütige Mittheilung der Aushängebogen des Berichtes, wie in der obigen Fusfnote, bekannt gegeben worden.

Zusammenfassende Darstellung der Gravitations-Bestimmung in Melbourne. [1])

Ort	Breite.	Länge.	Meeres höhe.	Beobacht. g	In Meeres-höhe.	Beobachter.	Theoretischer Werth.
Seite 144.							
Melbourne, Obs.	—37° 49,9′	144° 58′,56	26 *m*	9,80013 m.	9,80020 m.	GUBERT 1894	9,79954 m.
Melbourne, Obs.	—37° 49,9	144° 58′,56	26 *m*	9,80007 m.	9,80015 m.	MÜLLER VON ELBLEIN, 1893.	9,79954 m.
Seite 177.							
Melbourne, Obs., Ostkeller.	—37° 49,9′	144° 58′,56	26 *m*	9,79964 m.	9,79972 m.	BARACCHI, LOVE 1893—1894	9'79954 m.
Seite 179.							
Melbourne. Montpellier-terrace.	—37° 50,1′	144° 58′,85	18 *m*	9,79955 m.	9,79961 m.[2])	NEUMAYER 1863	9,79953 m.

Nach den späteren Untersuchungen von HELMERT ist nachträglich eine Korrektion von + 0,00035 m. anzubringen, woraus die theoretische Bestimmung in der Meereshöhe für Melbourne werden würde:

$$g = 9,79989 \text{ m.},$$

und die aus den Beobachtungen abgeleitete Grösse von g—theoretischem Werthe von g in Montpellier-terrace

$$= - 0,00023 \text{ m.}$$

In Beziehung auf die hier gegebenen Resultate wird auf die frühere Erörterung von HELMERT in diesem Aufsatze hingewiesen, welche sich mit dem Vergleich der Bestimmung NEUMAYER's mit dem Wiener System und mit BESSEL's Beobachtungen in Altona, Berlin, Königsberg, befasst.

Wenn nun auch nicht verkannt werden kann, dass die in vorstehender Darlegung gegebenen Werthe über Pendel-Länge und Gravitations-

[1]) Aus den Ann. der Hydr. u. Marit. Meteor. Septbr. Heft 1900 Seite 451.
[2]) Aus früheren Zusammenstellungen herübergenommen.

Konstante für Melbourne nicht in jeder Beziehung als abschliessend und endgültig angesehen werden können, so dürfte doch in dem Gegebenen eine recht gute Grundlage für alle ferneren Forschungen auf diesem Gebiete gewonnen sein. Man wird, sollte die Schwerkrafts-Vermessung (Gravity-Survey) für die Kolonie Victoria, und damit vielleicht für ganz Australien, zur weiteren Vollkommenheit geführt werden, stets auf die Ergebnisse der vorstehenden Untersuchungen zurückkommen müssen. Mir war es zunächst nur darum zu thun, indem ich diesen Beitrag lieferte, die australische Forschung in alter Anhänglichkeit an das Land, in dem ich so glückliche Zeiten verlebte, nach Kräften zu unterstützen.

AN EXPERIMENT ON HYDROSTATIC PRESSURE

BY

WILLIAM RAMSAY.

In treating of the phenomena of hydrostatic pressure, the problems have generally been handled as if the fluid transmitting the pressure were a *continucum*, that is a non-grained medium. But the molecular theory of matter is now so firmly established, that there can be no doubt that hydrostatic pressure must be attributed to the impacts between molecules of the fluid, with each other, and with the immersed body.

Now where the grained-ness of the fluid is very fine, as with ordinary water, this hypothesis does not admit of proof. But if matter be placed in the fluid so coarse-grained as to be visible under high microscopic power, yet so fine-grained as to be in incessant pedetic or BROWNIAN motion, it is an open question whether such fine particles should exert hydrostatic pressure. The rapidity of the excursion of each particle, as long ago shown by the author, is a function of its size, as also, up to a certain point, of the temperature: and a colloidal solution, containing such visible particles, may be left for months on the stage of a microscope, in a cellar, without suffering any alteration in the character or amount of the motion of the suspended particles. The presence of any substance which will render the liquid an electrolyte, as shown by experiments conducted by PICTON and LINDER in the laboratory of University College, at once causes coagulation of the particles, and precipitation; BROWNIAN motion then ceases.

The simplest way of attacking the problem was to determine the density of such a colloidal solution by two methods, one of which involves hydrostatic pressure; a colloidal solution of arsenious sulphide in water,

of which the particles were too small to be visible under a microscope, yet so large as to polarise a beam of light, was weighed in a pyknometer; its density was also determined by weighing in it a large glass bulb of 60 c. cs. capacity, made to sink by containing mercury. It was found that the density of a solution of barium chloride, determined by both these methods, gave practically the same results, as shown by the following table:

	Hydrostatic method.	Pyknometer.	Δ.
I	1,02677	1,02683	0,00006
II	1,02928	1,02931	0,00003

The higher density is given by the pyknometer, but it amounts to only 4.5 parts in 100,000; and the difference is undoubtedly to be accounted for by unavoidable experimental error, such as the weight of the immersed hair by which the sinker was suspended. The difference, on substituting a colloidal solution of arsenious sulphide for the barium chloride, is of the same order:

	Hydrostatic method.	Pyknometer.	Δ.
I	1,01187	1,01192	0,00005
II	1,02323	1,02330	0,00007
III	1,02272	1,02276	0,00004
IV	1,01129	1,01134	0,00005

Here $\Delta = 0{,}00005$, again in favour of the pyknometer. It must hence be concluded that such minute particles of arsenious sulphide, which are in rapid pedetic motion, by their impacts with the sinker are capable of transmitting hydrostatic pressure.

The question has yet to be investigated; at what stage of coarse-grainedness do particles cease to transmit hydrostatic pressure? It is clear that such pressure depends on pedetic motion, and that the problem is quite different from one in which the particles are large, and are discending through the liquid, impelled by gravitational force. Such particles as have been mentioned, which are present in colloidal solutions, do not settle, although as PICTON and LINDER have shown, some varieties are repelled from the negative pole of a battery, provided it is placed at the upper end of a tube containing the colloidal solution, and provided the

difference of potential between the two poles is at least 9 or 10 volts. That this settling is not due to coagulation is proved by the appearance of the solution, as well as by the fact that on reversing the poles, the colloidal solution spreads upwards, and distributes itself uniformly through the liquid, in opposition to gravitational attraction. The phenomenon of sinking in a quicksand is also not comparable with the phenomena discussed in this note; for the particles of sand are much too large to transmit hydrostatic pressure. It is probable that as liquids containing more and more coarse-grained particles are tested by the hydrostatic balance, it will be found that the apparent density, as determined in this way will decrease, but to decide the question, further experiments are acquired.

The density of milk depends, no doubt partly on the amount of dissolved salts and milk-sugar, etc.; but it must also be influenced by the imparts on the lactometer of the fat-globules which are sufficiently small to be in rapid pedetic motion; and the experiments already recorded would show that the true mean density of the milk is thus determined, and not merely the density of the solution of salts.

I have to express my obligation to Mr. Senter for carrying out the experiments described in this note.

ZUR THEORIE DER FLUORESCENZERSCHEINUNGEN

VON

W. VOIGT.

Eine wirklich befriedigende Theorie der Fluorescenz-, wie auch der Phosphorescenzerscheinungen auf Grund der Electronen-Hypothese dürfte eine Kenntniss der intramolekularen Vorgänge erfordern, von der wir anscheinend noch weit entfernt sind. In dessen gestatten die Erfahrungsthatsachen doch bezüglich des allgemeinen Characters dieser Vorgänge einige sichere Schlussfolgerungen, die wohl nicht allgemein scharf erkannt sind und die doch für eine Theorie werthvolle Fingerzeige bieten. Man kann sich auf Grund derselben einerseits ein leidich klares Bild von dem Mechanismus der Fluorescenzwirkungen bilden, das freilich einer strengen analytischen Behandlung nicht zugänglich ist, und man kann andererseits an den gewöhnlichen Dispersiongleichungen der Electronentheorie Erweiterungen anbringen, die sich als das *Resultat* jener direct nicht verfolgbaren Vorgänge deuten lassen und die fraglichen Erscheinungen, wie es scheint, ziemlich richtig wiedergeben. Die Ausführung dieser Ueberlegungen bildet den Gegenstand der vorliegenden Notiz.

1) Was die Schlüsse aus den Beobachtungsthatsachen angeht, so stellen wir als fundamental an die Spitze die Behauptung, dass es sich bei den Fluorescenz-, und ebenso bei den Phosphorescenzerscheinungen um *freie, incohärente* Schwingungen innerhalb des erregten Körpers handelt.

Dass die Schwingungen incohärent sind, ergiebt sich im Grunde schon aus der allbekannten Thatsache, dass ein durch eine ebene oder Kugelwelle erregter Körper nicht nur in der Fortpflanzungsrichtung

der Erregerwelle, sondern *nach allen Seiten hin* Fluorescenzlicht aussendet. Wären die Erregungen cohärent mit dem einfallenden Licht, so müsste ersteres, nicht aber letzteres stattfinden.

Doch kann man leicht einen noch directeren Nachweis für die Incohärenz der Fluorescenz erbringen. Erzeugt man mit einem FRESNEL-schen Biprisma, dem man unter Anwendung der bekannten Vorsichtsmassregeln ebene Wellen rein violetten Lichtes zuführt, die bekannten Interferenzfranzen, so verschwinden dieselben sofort, wenn man hinter dem Biprisma und seiner planen Fläche parallel eine dünne planparallele Schicht einer Fluoresceinlösung aufstellt, welche die violetten Strahlen absorbirt, obgleich das Gesichtsfeld in Folge des ausgesandten Fluorescenzlichtes eine beträchtliche Helligkeit zeigt.

Diese Beobachtungen ergeben, dass die *Phase* des Fluorescenzlichtes nicht oder nicht ausschliesslich durch die Phase des Erregerlichtes bestimmt wird, also noch ausserdem von irgend welchen von letzterer ganz unabhängigen intramolekularen Veränderungen abhängen muss. Auch die *Farbe* des Fluorescenzlichtes ist in vielen sichergestellten Fällen jedenfalls direct durch die Farbe des Erregerlichtes *nicht* bestimmt, sondern nur indirect, insofern gemäss der STOKES'schen Regel *unter Umständen gewisse Farben ausfallen* [1]). Ein solches Verhalten ist mit den Gesetzen der erzwungenen Schwingungen aber nicht vereinbar. Freilich spielen in der Resonanz-Theorie der Fluorescenz, die Herr LOMMEL [2]) entworfen hat, Schwingungen der ponderabeln Korpuskeln eine Rolle, deren Perioden von derjenigen der Erregerwelle unabhängig sind. Aber diese Schwingungen sind auch keine erzwungenen oder Resonanzschwingungen; sie hängen mit der Erregerwelle überhaupt nicht zusammen, sondern sind *freie*, die in Folge des *Anfangszustandes* der betrachteten Korpuskeln auftreten, aber bei stationärer Erregung verschwinden. Da Herr LOMMEL immer stationäre Erregungen betrachtet, so wiedersprechen diese Terme seiner Formeln im Grunde seinen Voraussetzungen; ihre Beibehaltung ist gewissermassen ein Eingeständniss dafür, dass seine Grundhypothese zur Erklärung der Thatsachen nicht ausreicht.

Ich glaube, die Schlussfolgerung, dass *bei der Fluorescenz in dem*

---

[1]) S. z. B. E. HAGENBACH, *Pogg. Ann.* 146, p. 65, 1872; auch WINKELMANN, Handbuch, Bd. II[1], p. 475, 1894.

[2]) E. LOMMEL, *Wied. Ann.* 3, p. 251, 1878.

erregten Körper freie, incohärente Schwingungen stattfinden, die durch die Erregerwelle nicht erhalten, sondern nur ausgelöst werden, ist derart unantastbar, dass jede Theorie, die sie nicht als Grundlage benutzt, abgewiesen werden muss. Dem entsprechend kann man dazu neigen, die Fluorescenzerscheinungen überhaupt ganz von den Vorgängen der *Lichtfortpflanzung* zu trennen und sie denen der *Emission* beizuordnen, also etwa einen chemischen Vorgang in den fluorescirenden Medien anzunehmen, der durch die Erregerwelle in Gang gebracht wird, — was gegenwärtig mit dem Verzicht auf eine Theorie nahezu gleichbedeutend ist.

Indessen sprechen doch manche Umstände, darunter die Proportionalität zwischen dem erregenden und dem ausgestrahlten Licht, und vielleicht auch die STOKES'sche Regel dafür, dass die Fluorescenzerscheinungen den Vorgängen der Fortpflanzung *näher* stehen, als andere Emissionsphänomene, — und dass dem gemäss der Versuch, einen Einblick in ihren Mechanismus auf Grund der bei den Theorien der Dispersion und Absorption bewährten Vorstellungen zu gewinnen, nicht ganz aussichtslos sein möchte.

Betrachtet man das Stattfinden freier, incohärenter Schwingungen als festgestellt, so entsteht demnächst die Frage, *welche Art von Korpuskeln trotz der Einwirkung der Erregerwelle wohl solche Bewegungen beibehalten könnten.*

Da bieten sich zunächst die *ponderablen Theile* der Moleküle, die nach der Electronentheorie mit positiven Electronen behaftet sind und wegen ihrer grossen Massen von über sie hinziehenden Lichtwellen nicht merklich beeinflusst werden. Man kann in der That auf Grund einer solchen Vorstellung sich ein Bild von der Erregung des Fluorescenzlichtes machen, bei dem die (freien) negativen Electronen in Resonanz zu der Erregerwelle derartige Geschwindigkeiten erhalten, dass sie den ponderablen Theilen, etwa durch Stösse, merkliche Elongationen mittheilen, mit denen jene dann auf die negativen Electronen zurückwirken.

Indessen gewisse Umstände, darunter insbesondere die Kleinheit der für die ponderabeln Theile anzunehmenden Perioden, die hier nicht näher auseinander gesetzt werden sollen, lassen doch die folgende Vorstellung empfehlenswerther erscheinen.

Wir wollen annehmen, dass ähnlich, wie die Moleküle eines in theilweiser Dissociation begriffenen Gases, auch die Moleküle eines fluores-

cirenden Körpers in zwei (oder gelegentlich mehr) Zuständen neben einander bestehen, die sich im dynamischen Gleichgewicht befinden. Es werden also in jeder Zeiteinheit eine bestimte Zahl Uebergänge aus dem Zustand (1) in den Zustand (2), und ebenso viele aus dem Zustand (2) in den Zustand (1) stattfinden. Diese Uebergänge sind der Zeit und dem Raume nach durchaus unregelmässig vertheilt.

Wir betrachten nun eine Electronenart der Moleküle, die im ersten Zustand eine Eigenperiode τ_1, im zweiten eine solche τ_2 besitzen mag. Ein bestimmtes Electron im ersten Zustande führt dann bei Einwirkung einer Lichtwelle von der Periode τ Schwingungen aus, die bei gleicher eingestrahlter Energie um so lebhafter sind, je mehr das Electron hiervon absorbirt, d. h. je näher τ an τ_1 liegt. Tritt die (am einfachsten *plötzliche*) Umwandlung des Moleküles in den Zustand (2) ein, so führt das betrachtete Electron nach der bekannten Theorie der erzwungenen Schwingungen anfänglich *freie* Schwingungen von der Periode τ_2 mit durch die Widerstände abnehmender Amplitude aus. Da die Umwandlungen incohärent sind, so sind diese in verschiedenen Molekülen einsetzenden Schwingungen gleichfalles *incohärent*. Sie besitzen also die *beiden* oben geforderten Eigenschaften und könnten Fluorescenzlicht von der Periode τ_2 und den benachbarten liefern, da ja nach einem bekannten Satze eine gedämpfte Schwingung in eine unendliche Anzahl von rein periodischen zerlegbar ist [1]). Durch Annahme mehrerer Arten von Electronen, deren Schwingungsdauern vielleicht sogar stetig in einander übergehen können, lassen sich dann complicirtere Fluorescenzspectren erklären.

Wir wollen nun Argumente für und wider eine solche Anschauung besprechen.

Als ein Argument *dafür* dürfen die wichtigen Beobachtungen des Herrn Buckingham [2]) über die Fluorescenz von Electrolyten gelten, welche gezeigt haben, *dass alle Umstände, welche die Zahl der freien Ionen vergrössern oder verkleinern, auch die Fluorescenz verstärken oder schwächen.* Hier bieten sich unmittelbar die verbundenen und die zerfallenen Moleküle für die Zustände (1) und (2). Dass ferner viele Körper nicht im festen, sondern nur im gelösten Zustande fluoresciren, lässt

---

1) S. J. P. E. Lommel, *Wied. Ann.* 3, p. 265, 1878.
2) E. Buckingham, *Zeitschr. phys. Chemie*, 14, p. 129, 1894.

vermuthen, dass bei ihnen gleichfalls eine Dissociation Vorbedingung der Fluorescenz ist. [1]) Dass bei festen Körpern, z. B. bei Krystallen, die Fluorescenz mitunter nachweisbar nur von ihnen in minimalen Quantitäten beigemengten, oder in ihnen gelösten Substanzen herrührt [2]), spricht gleichfalls für diese Auffassung.

Immerhin wäre es verfehlt, etwa in *allen* Fällen die electrolytische Dissociation heranzuziehen. Es können auch intramoleculare Umlagerungen irgend welcher Art sein, bei denen die Theile des Moleküles sich ähnlich verhalten, wie die Moleküle eines Gases, bei denen aber das Molekül *im Ganzen* erhalten bleibt, *wenn sie nur incohärent stattfinden;* sowie durch sie ein Electron seine Eigenperiode ändert, wird es eine Zeit lang freie Schwingungen der neuen Periode ausführen. Ja selbst in den von Hern BUCKINGHAM untersuchten Fällen ist es denkbar, dass nicht die zerfällten und die unzerfällten Moleküle die oben vorausgesetzten beiden Zustände repräsentiren, sondern dass die freien Ionen nur deshalb für die Fluoroscenz massgebend sind, weil in *ihnen* (nicht aber in den vollständigen Molekülen) derartige Umlagerungen stattfinden; die Ionen würden dabei als die labileren, die vollständigen Moleküle als die stabileren Gebilde erscheinen.

Sollten die vorläufig vereinzelten Beobachtungen des Hern BURKE [3]) sich bestätigen, wonach ein fluoreszensfähiger Körper B die Strahlen eines andern A derselben Art. *ganz erheblich stärker absorbirt, wenn er selbst erregt ist,* so würde man folgern müssen, dass die Erregerwellen jene Umwandelungen zu befördern vermögen. Man hätte sich dann etwa zu denken, dass die Wärmebewegung den verschiedenen Electronen gleicher Art nicht gleiche, sondern nach einer Art MAXWELL'schen Gesetzes wechselnde Geschwindigkeiten ertheilt, und dass demgemäss unter ihnen immer einzelne derartig geschwind sind, dass schon die Beschleunigung durch eine darüberstreichende Lichtwelle genügt um den ursprünglichen Verband des Moleküles zu sprengen. Es würde in diesem Falle die Anzahl der Electronen im Zustand (2) von der Bestrahlung abhängig sein.

Gegen die erörterte Vorstellung würde einzuwenden sein, dass sie *zwei* Zustände (1) und (2) und *zwei* Uebergänge ($1 \rightarrow 2$) und ($2 \rightarrow 1$)

---

[1]) A. WINKELMANN, Handbuch, p. 480.
[2]) L. SOHNCKE, *Wied. Ann.* 58, p. 417, 1896.
[3]) I. BURKE, *Proc. Roy. Soc.* 61, 485, 1897.

anscheinend *gleichberechtigt* einführt, und dass sie deshalb auch zunächst den *beiden* Perioden τ_1 und τ_2 entsprechende Absorptionsstreifen und Fluorescenzen ergiebt. In der That verlangt dieser Einwand eine wichtige Ergänzung der gemachten Voraussetzungen. Es ist zur Erklärung der Thatsachen erforderlich, dass *diejenige der beiden Eigenschwingungen* (sagen wir: die von der Periode τ_2), *welche die grössere Eigenperiode besitzt, eine ausserordentlich viel kleinere Dämpfung erleidet, als die andere.* In diesem Falle ist die Absorption der Schwingungen in der Nähe der Periode τ_2 klein gegen die von der Periode τ_1, um so mehr je geringer die Anzahl der Moleküle (2) gegenüber der (1) ist, und die Strahlung der Eigenschwingungen τ_1 ist schwach gegen die der τ_2, überdies über ein viel grösseres Spectralbereich vertheilt, als letztere, und demgemäss noch weniger bemerklich.

Die geringe Dämpfung der Fluorescenzschwingungen wird durch deren bedeutende Interferenzfähigkeit bewiesen. Das grüne Licht, das eine Fluorescein-Lösung aussendet, obwohl weitaus nicht einfarbig, giebt z. B. im NEWTON'schen Apparat eine grosse Zahl von Ringen, und bei spectraler Zerlegung gelangt man zu sehr hohen Interferenzen.

Auch der stetige Uebergang, der zwischen Fluorescenz und Phosphorescenz stattfindet, spricht für diese Auffassung. Die bekannten schönen WIEDEMANN'schen Versuche,[1]) bei denen zugleich mit der Verfestigung einer Lösung deren Fluorescenz sich in Phosphorescenz umwandelte, scheinen zu zeigen, dass die Eigenschwingungen der Electronen länger andauern, als die *in der Flüssigkeit* durchschnittlich zwischen den Umwandlungen ($1 \rightarrow 2$) und ($2 \rightarrow 1$) liegende Zeit, sodass also bei Verlängerung dieser letzteren bei der Verfestigung durch Verkleinerung der Stosszahl der Molecüle die Dauer der Ausstrahlung jedes Electrons vergrössert wird.

Die von Herrn LOMMEL[2]) aus seiner Theorie berechneten enormen Dämpfungen sind mit der Beobachtung unvereinbar.

Was endlich die STOKES'sche Regel, diese Crux interpretum angeht, so ist die geschilderte Auffassung *nicht* im Stande sie *abzuleiten,* da sie über den Vorgang der Umlagerung der Moleküle eine specielle Hypothese nicht benutzt. Aber sie kann sie doch vielleicht verständlicher

---

[1]) E. WIEDEMANN, *Wied. Ann.* 34, p. 448, 1888.
[2]) E. LOMMEL, *Wied. Ann.* 56, p. 741, 1895.

machen. Bei Berücksichtigung der oben citirten Resultate von BUCKINGHAM und BURKE würde nämlich die Regel dahin gehen, dass, *um die Ueberführung des Electrons aus dem Zustand* (1) *in den Zustand* (2) *zu bewirken, die Periode der erregenden Schwingung nicht grösser sein darf, als die Periode der Eigenschwingung* τ_2 *in dem zweiten Zustand.*

Die STOKES'sche Regel gilt bekanntlich nicht streng; insbesondere gilt sie dann *nicht*, wenn das Medium innerhalb des Fluorescenzspectrums, also nahe der Periode τ_2, einen Absorptionstreifen besitzt und die erregende Farbe in diesem Absorptionstreifen liegt. [1]) Letztere Ausnahme lässt sich verstehen. wenn man diesen Absorptionstreifen der Molekülgattung (2) beilegt. In diesem Falle muss sich das von ihr herrührende Fluorescenz-Spectrum nach beiden Seiten der Periode τ_2 in merkliche Entfernung ausbreiten, und wenn die Periode τ der Erregerwelle hinreichend nahe an τ_2 liegt wird sich das Fluorescenzlicht über diese Periode hinaus nach dem Violetten erstrecken.

Um kurz zusammen zu fassen, so wäre also aus den Erfahrungsthatsachen zu folgern: Die Moleküle der fluorescirenden körper sind fähig, zwei verschiedene Zustände anzunehmen, in denen ihre Electronen verschiedene Eigenperioden besitzen. Der Uebergang wird in erster Linie durch rein molekulare Verhältnisse bedingt, ähnlich wie die Trennung und Wiedervereinigung von Gasmolekülen bei der Dissociation; eine erregende Lichtwelle besitzt indessen die Fähigkeit den Umwandlungsprocess zu befördern oder sogar auszulösen. Die Electronen gehen in den *neuen* Zustand mit Geschwindigkeiten und Elongationen ein, die von der Bewegung abhängen, die ihnen die Erregerwelle im *alten* Zustande eingeprägt hatte, und führen in Folge dessen freie, incohärente Schwingungen mit der dem *neuen* Zustand entsprechenden Eigenperiode aus. Wenn in demjenigen der beiden Zustände, in denen sie die grössere Eigenperiode besitzen, die Electronen eine erheblich geringere Dämpfung erfahren, als im anderen, so wird dem ersteren Zustände allein merkliche Fluorescenz, dem letzteren allein merkliche Absorption entsprechen, und die Farbe des Fluorescenzlichtes wird nach Roth hin von der des maximal absorbirten abweichen.

Die geschilderte Vorstellung scheint mir in mehrfacher Hinsicht

---

[1]) Fr. STENGER, *Wied. Ann.* 28, p. 291, 1886; WINKELMANN, Handbuch, l. c. p. 478.

Vorzüge zu besitzen und wenigstens den grösseren Theil des Vorganges gut wiederzugeben. Es ist aber klar, dass die oben nur kurz angedeutete andere Auffassung (welche die Eigenschwingungen *ponderabler* Theile heranzieht) sich ganz ähnlich ausarbeiten lässt. *Beide* machen die Erregung der Fluorescenz durch Kathodenstrahlen und dergl. ohne weitere Hülfsannahmen verständlich; sie schliessen auch den reciproken Vorgang, die Erregung von Kathodenstrahlen durch Lichtwellen dem directen anschaulich an. Es braucht dies wohl nicht näher ausgeführt zu werden.

2) Die Theorie der Wirkung von Schwingungen, die *einzelne Electronen* eines leuchtenden Körpers ausführen, ist gegenwärtig mit Strenge wohl nicht zu geben.

Man kann aber Formeln entwickeln, welche die Ausbreitung der Schwingungen darstellen, die von einen *Volumenelement* ausgehen, wenn man für dessen Erregung durch die einzelnen Electronen einen plausibeln Ansatz macht. Diese Erregung wird incohärent von Ort zu Ort regellos variiren; aber da man nach einem bekannten Satze [1]) eine solche Erregung jederzeit in ein unendliches System von Erregungen auflösen kann, die in parallelen Ebenen cohärent statt finden, so lässt sich das Problem ohne weiteres auf das von mir bereits früher behandelte [2]) der Fortpflanzung ebener Wellen, die durch eine *in paralellen Ebenen cohärente* Erregung hervorgerufen werden, zurückführen.

Wegen der vorliegenden interessanten Beobachtungen über die Fluoressenz von *Krystallen* wollen wir die Grundformeln zwar nicht für *jede* Art von Krystallen aufstellen, aber doch für solche *mit drei zu einander normalen optischen Symmetrieebenen,* welche letztere wir zu Coordinatenebenen wählen.

Die gewöhnlichen Dispersionsformeln lauten in diesem Falle. [3])

$$\mathfrak{x}_h + a_1^h \mathfrak{x}_h' + b_1^h \mathfrak{x}_h'' = c_1^h X, \text{ u. s. f.,} \tag{1}$$

$$X = X + \Sigma \mathfrak{x}_h, \text{ u. s. f.,} \tag{2}$$

$$X'' = v^2 \left(\Delta X - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} \right) \right), \text{ u. s. f.} \tag{3}$$

---

[1]) S. z. B. J. Stoney, *Phil. Mag.* (5) 43, p. 139, 1897; T. Preston, ib. p. 281.
[2]) W. Voigt. *Wied. Ann.* 67, p. 366, 1899.
[3]) S. z. B. P. Drude, *Wied. Ann.* 48, p. 542, 1893.

Hierin bezeichnen X, Y, Z die Componenten der electrischen Kraft, $\mathfrak{X}, \mathfrak{Y}, \mathfrak{Z}$ diejenigen der electrischen Polarisation; $\mathfrak{x}_h, \mathfrak{y}_h, \mathfrak{z}_h$ sind die Antheile der letzteren, die auf der einen Electronengattung (h) beruhen, a_i^h, b_i^h, c_i^h für $i=1, 2, 3$ sind Parameter, in deren Symbolen die h *Indices, nicht Exponenten* bezeichnen; v ist die Lichtgeschwindigkeit im Vacuum.

Die pro Volumen- und Zeiteinheit bei einer periodischen Schwingung von der Electronengattung (h) absorbirte Energie E^h ist (bis auf einen irrelevanten Factor $1/4\pi$) gegeben durch: [1])

$$E^h = \frac{a_1^h}{c_1^h}\overline{\mathfrak{x}_h'^2} + \frac{a_2^h}{c_2^h}\overline{\mathfrak{y}_h'^2} + \frac{a_3^h}{c_3^h}\overline{\mathfrak{z}_h'^2}, \tag{4}$$

worin die Striche über den Symbolen die arithmetischen Mittelwerthe bezeichnen. Wir schreiben kurz

$$E^h = E_1^h + E_2^h + E_3^h. \tag{5}$$

Die Erregung durch die freien Schwingungen der fluorescirenden Electronen kann dann durch die folgende Erweiterung der Formeln (1) ausgedrückt werden

$$\begin{aligned} \mathfrak{x}_h + a_1^h \mathfrak{x}_h' + b_1^h \mathfrak{x}_h'' &= c_1^h \left[X + F_h \cos(t-\delta_h)/\vartheta_1^h\right], \\ \mathfrak{y}_h + a_2^h \mathfrak{y}_h' + b_2^h \mathfrak{y}_h'' &= c_2^h \left[Y + G_h \cos(t-\varepsilon_h)/\vartheta_2^h\right], \\ \mathfrak{z}_h + a_3^h \mathfrak{z}_h' + b_3^h \mathfrak{z}_h'' &= c_3^h \left[Z + H_h \cos(t-\zeta_h)/\vartheta_3^h\right]; \end{aligned} \tag{6}$$

wobei für die Amplituden F_h, G_h, H_h der Erregungen als Functionen der absorbirten Energien folgende Ausdrücke gesetzt werden mögen [1])

$$\begin{aligned} F_h^2 &= \Phi_1 (p_{11}^h E_1^h + p_{12}^h E_2^h + p_{13}^h E_3^h), \\ G_h^2 &= \Phi_2 (p_{21}^h E_1^h + p_{22}^h E_2^h + p_{23}^h E_3^h), \\ H_h^2 &= \Phi_3 (p_{31}^h E_1^h + p_{32}^h E_2^h + p_{33}^h E_3^h). \end{aligned} \tag{7}$$

$\vartheta_1^h, \vartheta_2^h, \vartheta_3^h$ sind für den fluorescirenden Zustand den Perioden τ_1, τ_2, τ_3 der Eigenschwingungen des Electrons (h) nach den Coordinatenaxen proportional, $\delta_h, \varepsilon_h, \zeta_h$ bezeichnen mit Ort und Zeit unregel-

---

[1]) W. VOIGT, *Wied. Ann.* 68, p. 352, 1899.

mässig wechselnde Phasenconstanten, $p_{11}{}^h, p_{12}{}^h, \ldots$ Parameter, die dem Medium und der Electronenart individuell sind.

Die zunächst unbestimmten Functionen Φ_1, Φ_2, Φ_3 werden anscheinend durch die Erfahrung [1]) als *lineär* bestimmt; denn in diesem Falle ergeben, wie sich zeigen wird, die vorstehenden Formeln die Proportionalität zwischen den Intensitäten des erregenden und des ausgestrahlten Lichtes. Doch ist dieser Zusammenhang gemäss der STOKES'schen Regel und dem darüber oben Gesagten in sofern zu beschränken, als die Proportionalitätsconstanten zu Null werden, wenn die Periode des Erregerlichtes grösser ist, als die der Fluorescenzschwingung des Electrons.

Bildet man aus den vorstehenden Formeln in bekannter Weise die Gleichung der Energie, so ergiebt sich für die mittlere Abnahme der Strahlungs-Energie der Volumeneinheit in der Zeiteinheit die Formel

$$-4\pi\frac{dE}{dt}=\sum_h\left(\frac{a_1{}^h}{c_{1h}}\overline{\mathfrak{x}_h'^2}+\frac{a_2{}^h}{c_2{}^h}\overline{\mathfrak{y}_h'^2}+\frac{a_3{}^h}{c_3{}^h}\overline{\mathfrak{z}_h'^2}\right) \tag{8}$$
$$-\sum_h\left[F^h\,\mathfrak{x}_h'\cos(t-\delta_h)/\vartheta^h+G_h\,\mathfrak{y}_h'\cos(t-\varepsilon_h)/\vartheta_2{}^h+H_h\,\mathfrak{z}_h'\cos(t-\zeta_h)/\vartheta_3{}^h\right]$$

wobei die Striche über den Symbolen abermals die zeitlichen Mittelwerthe bezeichnen. Die $\mathfrak{x}_h, \ldots$ sind bei nicht einfarbigem Licht durch Summen von Gliedern mit verschiedenen Perioden dargestellt; zu dem zweiten Glied rechts geben nur diejenigen Glieder einen Antheil, die Perioden haben, welche resp. mit $\vartheta_1{}^h, \vartheta_2{}^h, \vartheta_3{}^h$ übereinstimmen.

Damit überdies der Mittelwerth positiv ist, die Erregung also eine *Strahlung* bewirkt, muss die Phase der erregten Schwingung mit derjenigen der erregenden in einem bestimmten Zusammenhang stehen, auf den hier nicht eingegangen werden soll.

In dem System (6) ist der (wohl *ideale*) Fall dargestellt, dass dem Electron (h) nur *ein* System von Fluorescenzperioden, also von ϑ_i, entspricht. Es scheinen aber unter allen Umständen deren *mehrere* stattzufinden. Dies drückt sich analytisch dadurch aus, dass an Stelle der in F_h, G_h, H_h multiplicirten einzelnen Gliedern eine Summe von dergleichen gesetzt wird. Um die Formeln nicht zu compliciren, ist vorstehend davon abgesehen worden. *Im Interesse der Einfachheit soll*

[1]) O. KNOBLAUCH, *Wied. Ann.* 54, p. 198, 1895.

weiterhin auch nur **eine** *Electronenart vorausgesetzt, also in den obigen Formeln der Index h beseitigt werden.*

Nach der Beobachtung wird nur ein Bruchtheil des absorbirten Lichtes in Fluorescenzlicht umgewandelt. Man wird daher die Formeln durch successive Annäherung auflösen können und die erste Annäherung erhalten, wenn man in die Ausdrücke (7) für die Erregungen diejenigen Werthe $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$ einsetzt, die aus der Erregerwelle *allein* folgen.

Ist, in complexer Form geschrieben, für die Erregerwelle

$$X = \mathfrak{A}r\, e^{-it/\vartheta_0},\ Y = \mathfrak{B}\, e^{-it/\vartheta_0},\ Z = \mathfrak{C}\, e^{-it/\vartheta_0}, \tag{9}$$

wobei $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{C}$ die complexen Amplituden, $\tau_0 = 2\pi\,\vartheta_0$ die Periode bezeichnen, so folgt aus (1)

$$\mathfrak{x}\,\Theta_1{}^0 = c_1\,\vartheta_0{}^2 X, \quad \mathfrak{y}\,\Theta_2{}^0 = c_2\,\vartheta_0{}^2\, Y, \quad \mathfrak{z}\,\Theta_3{}^0 = c_3\,\vartheta^2_0\, Z, \tag{10}$$

wobei

$$\Theta_k{}^0 = \vartheta_0{}^2 - b_k + i a_k\,\vartheta_0. \tag{11}$$

Multiplicirt man diese Formeln mit den conjugirt complexen

$$\mathfrak{x}'\,\Theta_1{}^{0'} = c_1\,\vartheta_0{}^2 X', \quad \mathfrak{y}'\,\Theta_2{}^{0'} = c_2\,\vartheta_0{}^2\, Y', \quad \mathfrak{z}'\,\Theta_{30}' = c_3\,\vartheta_0{}^2 Z',$$

wobei das Apostroph (') die Vertauschung von i mit $-i$ andeutet, so erhält man für die Quadrate der *reellen* Amplituden a, b, c und A, B, C von $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$ und X, Y, Z die Beziehungen

$$a^2\,\Theta_1{}^0\,\Theta_1{}^{0'} = c_1{}^2\vartheta_0{}^4 A^2, \text{ u. s. f.} \tag{12}$$

oder da die Hauptbrechungs-und die Hauptabsorptionsindices n_k und k_k der Formel genügen

$$2\, n_k{}^{0^2}\, k_k = \frac{a_k\, c_k\, \vartheta_0{}^3}{(\vartheta_0{}^2 - b_k)^2 + a_k{}^2\,\vartheta_0}, \tag{13}$$

einfacher auch

$$a^2 = 2\, n_1{}^{0^2}\, k_1{}^0\,\vartheta_0\,\frac{e_1}{a_1} A^2, \quad b^2 = 2\, n_2{}^{0^2}\, k_2{}^0\,\vartheta_0\,\frac{e_2}{a_2}\, B^2,$$

$$c^2 = 2\, n_3{}^{0^2}\, k_3{}^0\,\vartheta_0\,\frac{e_3}{a_3} C^2. \tag{14}$$

Nun sind die mittleren Geschwindigkeitsquadrate von $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$ durch $a^2/2\vartheta_0^2$, $b^2/2\vartheta_0^2$, $c^2/2\vartheta_0^2$ gegeben; daher wird

$$E_1 = n^0{}_1{}^2 k_1{}^0 A^2/\vartheta_0, \quad E_2 = n^0{}_2{}^2 k_2{}^0 B^2/\vartheta_0, \quad E_3 = n^0{}_3{}^2 k_3{}^0 C^2/\vartheta_0 \qquad (15)$$

und das Einsetzen dieser Werthe in (7) liefert, falls man nach dem dazu Gesagten statt der Funktionen Φ^i die Argumente selbst setzt

$$\begin{aligned} \vartheta_0 F^2 &= p_{11}\, n^0{}_1{}^2\, k_1\, A^2 + p_{12}\, n^0{}_2{}^2\, k_2\, B^2 + p_{13}\, n^0{}_3{}^2\, k_3\, C^2, \\ \vartheta_0 G^2 &= p_{21}\, n^0{}_1{}^2\, k_1\, A^2 + p_{22}\, n^0{}_2{}^2\, k_2\, B^2 + p_{23}\, n^0{}_3{}^2\, k_3\, C^2, \qquad (16) \\ \vartheta_0 H^2 &= p_{31}\, n^0{}_1{}^2\, k_1\, A^2 + p_{32}\, n^0{}_2{}^2\, k_2\, B^2 + p_{33}\, n^0{}_3{}^2\, k_3\, C^2, \end{aligned}$$

Da $n_i k_i$ die Absorptionsconstanten darstellen, welche die Intensität des durch eine planparallele Schicht von bestimmter Orientirung hindurchgehenden Lichtes bestimmen, so zeigen jedenfalls diese Formeln, gemäsz den gemachten Voraussetzungen, dass nur *absorbirte* Wellen Fluorescenz erregen, und dass *nahezu* das Maximum der Absorption mit dem Maximum der Erregung zusammenfällt; eine Abweichung wird durch den neben $n_i k_i$ auftretenden Factor n_i bewirkt. Wenn innerhalb des zunächst unbegrenzt gedachten Mediums die Erregung in parallelen Ebenen r = Const. cohärent stattfindet und zwar für eine in der Wellenebene r = Const. mögliche Schwingungsrichtung der electrischen Kraft nach dem complex geschriebenen Gesetz

$$\mathfrak{U}\, e^{it/\vartheta},$$

worin $\mathfrak{U}$ eine beliebige complexe Function der die Ebenen bestimmenden Coordinate r ist, so sendet eine Schicht von der parallel gemessenen Dichte $d\rho$ mit der Coordinate ρ in der Richtung nach r eine Schwingung, deren complexe Amplitude lautet [1])

$$\mathfrak{u} = -\frac{i o \vartheta c}{2 v^2} \frac{\mathfrak{U}}{\Theta} e^{-i(r-\rho)/o\vartheta} d\rho. \qquad (17)$$

Dabei ist $\frac{1}{o} = \frac{1 - ik}{\omega}$, unter ω die reelle Fortpflanzungsgeschwindig-

---

[1]) W. Voigt, *Wied. Ann.* 67, p. 370, 1899.

keit verstanden, die der Periode $\tau = 2\pi\vartheta$ zugehört; Θ ist die nach (11) gebildete, der Periode τ und der bestimmmten Richtung r entsprechende Function.

Um die von der Schicht in die Entfernung r gestrahlte *reelle* Amplitude u zu bilden hat man wiederum nur die Formel (17) mit der conjugirten zu multipliciren und erhält dann

$$u^2 = + \frac{o\,o'\,\vartheta^2 c^2 U^2}{4\,o^4\,\Theta\,\Theta'}\, e^{-i(r-\rho)(1/o\vartheta - 1/o'\vartheta)}\,(d\rho)^2, \tag{18}$$

wobei das Apostroph (') die frühere Bedeutung hat und $\mathfrak{u}\,\mathfrak{u}' = u^2$, $\mathfrak{U}\,\mathfrak{U}' = U^2$ gesetzt ist.

Nun ist bei Einführung des Brechungsindex $v/\omega = n$

$$\frac{v^2}{o\,o'} = n^2(1 + k^2), \quad \frac{v}{o'} - \frac{v}{o} = 2\,i\,n\,k, \quad \frac{v}{o'} + \frac{v}{o} = 2n, \tag{19}$$

also bei abermaliger Benutzung der Formel (13)

$$u^2 = \frac{n^4 k(1 + k^2) c\,U^2}{2\,v^2\,\vartheta\,a}\, e^{-2\,n\,k(r-\rho)/v\vartheta}\,(d\rho)^2, \tag{20}$$

worin n und k der speciellen Schwingungsrichtung zugehören, für die oben die Erregung eingeführt ist.

Handelt es sich also um ein beliebig gegen das optische Symmetrieaxensystem gelegenes Ebenensystem r = Const, so sind für dasselbe zunächst nach den allgemeinen Sätzen der Krystalloptik die möglichen Schwingungsrichtungen der electrischen Kraft K und die ihnen zugehörigen Werthe der Brechungs- und der Absorptionsindices zu bestimmen. Ferner sind nach der Formel

$$\mathfrak{K} = \mathfrak{F}\,e^{it/\vartheta_1} \cos(K, x) + \mathfrak{G}\,e^{it/\vartheta_2} \cos(K, y) + \mathfrak{H}\,e^{it/\vartheta_3} \cos(K, z), \tag{21}$$

wobei $\mathfrak{F}\,e^{it/\vartheta_1}, \ldots$ die *complexen* Formen der in (6) *reell* eingeführten Erregungen darstellen, die Componenten der Erregungen nach den Schwingungsrichtungen zu bestimmen und ist *jedes Glied* nach den oben angegebenen Formeln zu behandeln.

Bezeichnen F, G, H wieder die reellen Amplituden, die den complexen $\mathfrak{F}$, $\mathfrak{G}$, $\mathfrak{H}$ entsprechen, ist also $\mathfrak{F}\mathfrak{F}' = F^2 \ldots$, so wird in Formel (20) an Stelle von U^2 zu setzen sein

$$U^2 = F^2 \cos^2(K, x) + G^2 \cos^2(K, y) + H^2 \cos^2(K, z). \tag{22}$$

Die Formel (20) gilt nur, so lange die Strecke $(r—\rho)$ innerhalb des fluorescirenden Mediums liegt, und selbst dann nur, wenn man dessen optisches Verhalten als durch die Fluorescenz unberührt ansieht.

Wenn sich die von Herrn BURKE[1]) erhaltenen Resultaten über die Vergrösserung der Absorptionsconstanten durch Fluorescenz bestätigen sollten, so müsste an Stelle des Exponenten in (20) treten

$$-\frac{2n}{v\vartheta}\int_{\rho}^{r} \varkappa \, d\vartheta.$$

Der Austritt der Strahlung in das umgebende nicht fluorescirende Medium lässt sich nach bekannten Methoden behandeln.

Absorbirt die Substanz das Fluorescenzlicht nur wenig, so kann man in 20 die Exponentialgrösse mit Eins vertauschen, auch k^2 neben Eins fortlassen. In diesem Fall ist die Discussion der Formeln einfach, und man kann sich leicht überzeugen, dass sie die SOHNCKE'schen Beobachtungen über polarisirte Fluorescenz in Krystallen, bei denen diese Voraussetzungen erfüllt sind, qualitativ richtig wiedergeben, — was nach der Allgemeinheit der benutzten Grundlagen begreiflich ist.

Es ist hierbei nur nothwendig, die Parameter p_{kh} gemäss den Symmetrieverhältnissen der betreffenden Krystalle zu specialisiren und ausserdem das allgemeine Resultat der Beobachtung einzuführen, wonach bei *jeder* Art von Erregung die Schwingungen rings um eine Axe der Isotropie gleichmässig stattfinden. Hiernach muss z. B. wenn die Z—Axe jene Natur hat $p_{11} = p_{12}$, $p_{21} = p_{22}$, $p_{31} = p_{32}$ und auch $\vartheta_1 = \vartheta_2$ sein.

Für *isotrope* Körper sind alle p_{hk} und alle ϑ_i unter einander gleich, und es gilt demgemäss

$$F^2 = G^2 = H^2 = p\, n_0^2 k_0 J^2, \tag{23}$$

wenn $J^2 = A^2 + B^2 + C^2$ das Maass der Intensität des Erregerlichtes bezeichnet. Hier nimmt (20) die Form an

$$n^2 = \frac{p\, n^4 k (1 + k^2) n_0^2 k_0 c J^2}{2 v^2 \vartheta \vartheta_0 a} e^{-2nk(r-\rho)/v\vartheta} (d\rho)^2 \tag{24}$$

[1]) I. BURKE, *l. c.*

und man kann, da diese Formel für jede Wellenebene und jede in ihr liegende Schwingungsrichtung gilt,

$$\frac{p n^4 k (1 + k^2) n_0{}^2 k_0 c J^2}{v_0 \vartheta \vartheta_0 a} \text{ oder kürzer } \frac{n_0{}^2 k_0}{\vartheta_0} P J^2,$$

worin P eine der Electronenart individuelle Constante bezeichnet, als *die auf die Volumeneinheit bezogene Strahlungsintensität des Fluorescenzlichtes* bezeichnen, mit der man dann auch bei Strahlung in Kugelwellen in der von Herrn LOMMEL [1]) angewendeten Weise rechnen kann.

Dabei ist indessen zu beachten, dass die Grösse I^2 zwar die *Energie* der Erregerwelle von der Periode τ_0 misst, aber damit zugleich die *Intensität* desselben doch nur dann, wenn es sich um Vergleichung verschiedener Wellen *derselben Farbe* handelt. Sowie man, wie in dem Gebiete der Fluorescenz so häufig, die Wirkungen verschiedenfarbiger Erregungen vergleichen will, ist in Betracht zu ziehen, dass unser Auge die gleiche Strahlungsenergie in verschiedenen Spectralgebieten als ganz verschiedene Lichtintensität empfindet. So wird man z. B. das Intensitätsminimum eines hinreichend breiten Absorptionstreifens im Grünen oder Blauen keineswegs genau an der Stelle wahrnehmen, wo die Strahlungsenergie ein Minimum ist, sondern weiter nach dem Violetten hin. Es scheint, dass auf diesen Umstand bei Verwerthung der Abweichungen zwischen dem Maximum der Absorption und der Fluorescenz Gewicht gelegt werden muss.

Göttingen, im September 1901.

---

[1]) E. LOMMEL, *Pogg. Ann.* 160, p. 75, 1877.

VALEURS MOYENNES ET VALEURS NORMALES EN MÉTÉOROLOGIE

PAR

E. v. RIJCKEVORSEL.

Ayant à soumettre au calcul diverses séries d'observations météorologiques je me suis posé la question suivante. Pendant combien d'années faudrait il bien poursuivre les observations avant que l'on puisse considérer les moyennes obtenues comme des valeurs normales? En d'autres termes, de combien d'années devrait on prendre la moyenne pour éliminer complètement l'influence d'écarts fortuits?

Car il est commode de parler de température normale, de quantité normale de pluie, mais jusqu' à quel point avons nous le droit de considérer ces valeurs comme normales, ou bien, quand aurons nous ce droit? Pour arriver à une moyenne, p. ex. pour trouver quelle est en un point de la surface terrestre, la chute normale de pluie le 15 août, on note pendant de longues années les quantités de pluie tombées en cet endroit et en ce jour, et on déduit de là une valeur moyenne. Cette moyenne n'aura toutefois le droit d'être prise comme valeur normale que si le nombre des années d'observation est tellement grand que le résultat ne soit pas sensiblement influencé par le fait que une ou deux années ont été caractérisées par une indication pluviométrique particulièrement faible ou particulièrement élevée à cet date; il faut que cette influence soit complètement effacée par des indications contraires en d'autres années.

Combien d'années sont nécessaires pour que cette condition soit remplie? Pour trouver une réponse à cette question, il m'a semblé que la voie la plus simple était de coordonner les valeurs journellement obtenues d'un phénomène quelconque suivant des périodes arbitrairement choisies et de prendre les moyennes relatives à ces périodes. Si l'on partage p. ex. les températures journellement observées pendant un cer-

tain nombre d'années en groupes de 30 jours, il faut que, si le nombre des ces périodes est suffisamment grand, la moyenne pour chacun de ces 30 jours soit finalement tout à fait la même. [1])

J'ai effectué ces calculs pour toute espèce de périodes, arbitrairement choisies, et je les ai appliqués à la températnre, à la pression atmosphérique et aux taches solaires. La raison pour laquelle j'ai choisi ces phénomènes là est ici sans importance. Comme observations thermométriques et barométriques j'ai pris celles qui ont été faites au Helder pendant de longues années; elles forment une bonne série, presque parfaitement homogène. Pour les taches solaires j'ai pris les „Relativzahlen" publiés dans les „Astronomische Mittheilungen".

J'ai commencé par classer la fréquence des taches solaires et la température en périodes de 31 jours; pour le premier phénomène 520 de ces périodes ont fourni les moyennes suivantes:

47, 46, 46, 47, 47, 46, 46, 47, 46, 46, 46, 46, 45, 45, 45, 45, 45, 45, 46, 44, 44, 45, 45, 45, 46, 46, 46, 46, 46, 46, 47.

Ces nombres présentent un maximum aux premiers jours et un minimum vers le 21e [2]).

Pour la température au Helder les moyennes de 450 de ces périodes étaient:

97, 97, 97, 96, 97, 97, 96, 96, 96, 95, 95, 95, 96, 96, 96, 97, 96, 97, 96, 97, 98, 98, 99, 99, 98, 96, 96, 97, 97, 97, 96, 98, 97.

Cette série présente tout aussi distinctement un minimum vers le 11e jour et un maximum vers le 21e.

---

[1]) Il va de soi que je fais abstraction ici du cas, purement théorique, où il existerait par hasard une période de précisément 30 jours. Le procédé employé ferait découvrir cette période, ainsi que cela est déjà souvent arrivé. Dans la suite de cette note nous verrons combien M. A. Schuster avait raison de nous prévenir de ne pas admettre à la légère une périodicité trouvée de cette façon.

[2]) Le phénomène devient beaucoup plus évident par une petite égalisation, quand on prend pour chaque jour la moyenne des valeurs pour ce jour-même, les deux jours précédents et les deux suivants, Je ne communiquerai pas toutefois le résultat de ce calcul, pour ne pas encombrer de chiffres ces quelques pages.

On reconnaît clairement que le nombre de 500 périodes n'est pas encore suffisant pour éliminer toutes les circonstances fortuites. En d'autres termes, des observations soigneusement poursuivies pendant cinq siècles ne nous fourniraient pas encore des moyennes que l'on pourrait prendre en toute sécurité comme valeurs normales, bien qu'elles en soient déjà très voisines.

Un classement en périodes de 30 jours à donné le même résultat.

Les séries de valeurs que j'avais à ma disposition n'étant pas plus longues, j'ai tâché d'atteindre mon but en prenant des périodes plus courtes. A cet effet j'ai classé les „Relativzahlen" suivant des périodes de 20 jours. 900 de ces périodes donnèrent les moyennes suivantes, auxquelles j'ajoute maintenant une décimale pour mieux faire ressortir le phénomène:

45,4; 45,9; 45,8; 44,9; 44,7; 44,6; 45,1; 45,5; 45,7; 45,5; 46,2; 45,4; 46,2; 45,6; 46,4; 46,0; 45,4; 45,7; 45,9; 45,5.

Dans ces nombres on constate de nouveau une certaine régularité, qui devient d'ailleurs plus sensible encore si on égalise ces nombres, en prenant p. ex. les moyennes de cinq valeurs consécutives. On trouve alors

45,7; 45,5; 45,3; 45,2; 45,0; 45,0; 45,1; 45,3; 45,6; 45,7; 45,8; 45,9; 46,0; 45,9; 45,9; 45,8; 45,9; 45,7; 45,6; 45,7.

Ici on reconnaît clairement l'existence d'un minimum vers le 5e jour, et d'un maximum vers le 13e.

Neuf siècles ne suffiraient donc pas encore pour nous fournir de véritables valeurs normales.

Je me décidai à prendre une période plus courte encore. Dans ce but j'ai pris les moitiés des résultats obtenus avec la période de 30 jours, ce qui revient à prendre des périodes de 15 jours. Les moyennes déjà égalisées de la manière énoncée plus haut, sont:

pour les taches solaires (1200 périodes):

45,8; 45,8; 45,6; 45,5; 45,4; 45,5; 45,4; 45,5; 45,4; 45,4; 45,4; 45,4; 45,6; 45,7; 45,8:

et pour la pression atmosphérique en mm., en laissant de côté les deux premiers chiffres (1320 périodes):

0,7; 0,9; 1,0; 0,9; 0,8; 0,8; 0,7; 0,7; 0,6; 0,5; 0,4; 0,3; 0,2; 0,3; 0,6.

Dans ces deux séries on reconnaît encore parfaitement l'existence d'un maximum et d'un minimum, bien que les différences entre les deux ne soient plus considérables. Douze siècles et même plus ne sont donc pas encore suffisants pour fournir des valeurs normales au-dessus de toute critique.

Une période de 10 jours présentait encore le même phénomène. Il ne sera pas nécessaire de communiquer les nombres qui s'y rapportent. Je me contenterai de le faire encore pour une période de cinq jours, pour laquelle les moyennes sont:

taches solaires: 45,62; 45,51; 45,75; 45,30; 45,53;
baromètre: 10,28; 10,79; 10,78; 10,79; 10,55.

Ici il devient évidemment impossible de juger si les écarts qui subsistent encore sont tout à fait fortuits, ou bien si leur repartition est telle qu'un esprit trop peu critique croirait y reconnaître une période réelle. Je ne donne d'ailleurs ces derniers nombres que pour faire voir que, même dans le cas de moyennes d'environ 4000 observations journalières, les résultats ne sont pas encore indentiques, même en négligeant la dernière décimale, et même pas encore quand on en néglige deux. Pourtant il en devrait être ainsi, à moins d'admettre que les phénomènes présentent une périodicité de précisément 5,0 jours.

Même en adoptant une période de deux jours seulement, on obtient encore pour le baromètre le résultat: 0,49; 0,71.

Il semble donc qu'il ne sera guère possible de trouver, en météorologie, des valeurs normales par voie directe, c. à d. en prenant les moyennes de plusieurs années, avant dix mille ans ou plus; du moins si l'on désire connaître ces valeurs, exprimées en degrés ou en millimètres, avec quelques décimales.

SUR UN PROBLÈME DE MÉCANIQUE

PAR

GASTON DARBOUX.

Dans son *Mémoire sur quelques unes des formes les plus simples que puissent présenter les intégrales des équations différentielles du mouvement d'un point matériel* publié en 1857 au *Journal de Mathématiques pures et appliquées* de Liouville, JOSEPH BERTRAND aborde l'examen d'une question de Mécanique que personne ne s'était posée avant lui. Il remarque que si l'on connait une intégrale d'un problème de Mécanique pour lequel on sait seulement que les forces dépendent uniquement des coordonnées de leurs points d'application, et nullement des vitesses de ces points, on peut trouver quel est le problème et déterminer les composantes de la force qui sollicite chaque point. Bien plus, l'intégrale supposée connue ne saurait être choisie au hasard et doit satisfaire à certaines conditions.

Pour déterminer ces conditions, BERTRAND suppose que l'intégrale a une certaine forme, par exemple qu'elle est entière ou rationnelle par rapport aux vitesses.

On sait combien cette idée s'est montrée féconde et quels progrès elle a déterminés par exemple dans la théorie des lignes géodésiques. BERTRAND, dans son mémoire, se contente de l'appliquer au mouvement d'un point matériel dans un plan, et il étudie successivement les cas où l'intégrale supposée connue est entière, du premier, du second ou du troisième degré par rapport aux vitesses, ou bien est égale à une fraction dont les deux termes soient du premier degré par rapport aux composantes de la vitesse.

Dans le cas où l'intégrale supposée connue est entière et du second degré par rapport aux vitesses, BERTRAND n'a fait qu'ébaucher la solution et l'a ramenée à dépendre d'une équation linéaire aux dérivées par-

tielles dont il n'a pas donné l'intégrale générale. C'est sur ce point particulier de ses recherches que je veux revenir aujourd'hui.

Etant données les équations différentielles du mouvement.

$$(1) \qquad \frac{d^2x}{dt^2} = X \qquad \frac{d^2y}{dt^2} = Y$$

où X et Y dépendent uniquement de x et de y, supposons que le problème de Mécanique ait une intégrale de la forme

$$Px'^2 + Qx'y' + Ry'^2 + Sy' + Tx' + K = \text{const.}$$

où x', y' désignent les composantes de la vitesse et P, Q, R, S, T, K des fonctions arbitraires de x et de y. BERTRAND établit facilement qu'en laissant de côté le cas d'une force centrale, l'intégrale précédente doit se réduire à la forme

$$(2) \qquad a(yx'-xy')^2 + (bx'+b'y')(yx'-xy') + cx'^2 + c'y'^2 + c_1 x'y' + K = \text{const.}$$

où a, b, b', c, c', c_1 désignent des constantes arbitraires.

Puis supposant qu'il y ait une fonction des forces, c'est-à-dire que l'on ait

$$(3) \qquad X = \frac{\partial V}{\partial x} \qquad Y = \frac{\partial V}{\partial y}$$

il montre que la fonction V doit satisfaire à l'équation suivante

$$(4) \qquad \begin{aligned} &\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 V}{\partial y^2}\right)(2axy + by + b'x - c_1) \\ &+ 2\frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y}(ay^2 - ax^2 + by - b'x + c - c') \\ &+ \frac{\partial V}{\partial x}(6ay + 3b) + \frac{\partial V}{\partial y}(-6ax - 3b) = 0 \end{aligned}$$

qui est linéaire et aux dérivées partielles du second ordre.

BERTRAND se borne à en chercher les solutions qui sont de la forme

$$\Phi\left[(x-\alpha)^2 + (y-\beta)^2\right]$$

et il retrouve ainsi les résultats donnés par EULER et par LAGRANGE

relativement au problème des deux contres fixes qui attirent suivant la loi de NEWTON. Je me propose de montrer ici que l'on peut complètement integrer l'équation (4). Mais je commencerai par simplifier cette équation.

A cet effet, je commence par remarquer qu'en écartant le cas particulier où la constante a serait nulle, on peut toujours, en déplaçant les axes, réduire l'intégrale donnée du second degré (2) à la forme plus simple

$$\frac{1}{2}(xy'-yx')^2+cx'^2+c'y'^2+K=\text{const.} \tag{5}$$

ce qui revient à supposer

$$a=\frac{1}{2} \qquad b=b'=c_1=0.$$

Si l'on remplace ensuite $c-c'$ par $2c^2$ l'équation (4) prend la forme beaucoup plus simple

$$xy\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}-\frac{\partial^2 V}{\partial y^2}\right)+\frac{\partial^2 V}{\partial x\,\partial y}(y^2-x^2+2c^2)+ \\ +3y\frac{\partial V}{\partial x}-3x\frac{\partial V}{\partial y}=0. \tag{6}$$

Pour l'intégrer formons d'abord l'équation différentielle des caractéristiques.

$$xy\,(dy^2-dx^2)+dx\,dy\,(x^2-y^2-2c^2)=0. \tag{7}$$

Si l'on prend dans cette équation comme nouvelles variables x^2 et y^2, elle se transforme en une équation de Clairaut. On reconnait ainsi par des procédés entièrement élémentaires que son intégrale générale est

$$(m+1)(mx^2-y^2)-c^2m=0$$

où m désigne la constante arbitraire. Par un changement très simple de notations on peut écrire cette intégrale sous la forme

$$\frac{x^2}{\alpha^2}+\frac{y^2}{\alpha^2-c^2}=1 \tag{8}$$

où la constante arbitraire est maintenant α. Cette forme nouvelle met

en évidence ce fait intéressant que les courbes *caractéristiques* de l'équation aux dérivées partielles forment deux familles de coniques homofocales.

Prenant donc comme nouvelles variables α et β les parametres des ellipses et des hyperboles homofocales, on aura, comme on sait,

$$(9) \qquad x = \frac{\alpha\beta}{c} \qquad y = \frac{1}{c}\sqrt{(\alpha^2 - c^2)(c^2 - \beta^2)}$$

et l'on sera assuré que l'équation à intégrer prendra la forme réduite

$$(10) \qquad \frac{\partial^2 V}{\partial\alpha\partial\beta} + A\frac{\partial V}{\partial\alpha} + B\frac{\partial V}{\partial\beta} = 0$$

où A et B seront certaines fonctions de α et de β. On pourrait les obtenir en effectuant sans artifice le changement de variables. On évitera ce calcul en remarquant que l'équation en V admet les solutions particulières

$$x^2 + y^2 \qquad \frac{1}{x^2} \qquad \frac{1}{y^2}.$$

Or on a par exemple

$$x^2 + y^2 = \alpha^2 + \beta^2 - c^2 \qquad \frac{1}{x^2} = \frac{c^2}{\alpha^2\beta^2}.$$

Il suffira donc d'écrire que $\alpha^2 + \beta^2$ et $\frac{1}{\alpha^2\beta^2}$ sont des solutions de l'équation (10) et l'on aura deux équations qui feront connaitre A et B.

On trouve ainsi que l'équation à laquelle doit satisfaire V prend la forme définitive

$$(11) \qquad (\beta^2 - \alpha^2)\frac{\partial^2 V}{\partial\alpha\partial\beta} + 2\beta\frac{\partial V}{\partial\alpha} - 2\alpha\frac{\partial V}{\partial\beta} = 0$$

dont l'intégration se fait immédiatement et nous donne

$$V(\alpha^2 - \beta^2) = f(\alpha) - \Phi(\beta).$$

On a donc pour V la valeur suivante

(12) $$V = \frac{f(\alpha) - \phi(\beta)}{\alpha^2 - \beta^2}$$

qui a été considerée par Lionville dans son beau *Mémoire sur quelques cas particuliers où les équations différentielles du mouvement d'un point matériel peuvent s'intégrer* et l'on voit ainsi *directement* qu'en laissant de côté les cas particuliers négligés par Bertrand, cette forme de la fonction des forces est la seule pour laquelle on obtienne une intégrale du second degré par rapport aux vitesses.

Lionville a remarqué que la formule (12) comprend comme cas particulier la valeur suivante de V

$$V = \frac{A}{x^2} + \frac{A'}{y^2} + \frac{B}{r} + \frac{B'}{r'} + C\rho^2$$

où A, A', B, B', C sont des constantes, où r, r', ρ désignent respectivement les distances aux deux foyers et au centre commun des ellipses homofocales. Cette expression de V correspond au cas où le point matériel est soumis 1° à deux actions normales aux axes et en raison inverse du cube des distances à ces axes 2° à l'action de deux centres fixes placés aux deux foyers et agissant suivant la loi de Newton 3° à l'action d'un centre fixe placé au centre commun des coniques homofocales et agissant proportionnellement à la distance. Je ne sais si l'on a remarqué que l'on peut joindre à toutes ces actions deux autres qui émanent des foyers imaginaires des ellipses et qui agissent également suivant la loi de Newton.

Les coordonnées de ces deux foyers étant données par les formules

$$x = 0 \qquad y = \pm ci$$

Si l'on désigne par r_1, r'_1 les distances à ces deux foyers imaginaires on pourra prendre pour V l'expression

(13) $$V = \frac{A}{x^2} + \frac{A'}{y^2} + \frac{B}{r} + \frac{B'}{r'} + \frac{B_1}{r_1} + \frac{B_1'}{r_1'} + C\varsigma^2$$

et d'ailleurs *cette expression de la fonction des forces sera réelle* pourvu que les constantes B_1, B'_1 soient imaginaires conjuguées.

Comme on a

$$r = \alpha + \beta \qquad r_1 = \sqrt{\alpha^2 - c^2} + \sqrt{\beta^2 - c^2}$$
$$r' = \alpha - \beta \qquad r_1' = \sqrt{\alpha^2 - c^2} - \sqrt{\beta^2 - c^2}$$

l'expression (11) de V correspond aux valeurs suivantes

$$f(\alpha) = -\frac{Ac^2}{\alpha^2} - \frac{A'c^2}{\alpha^2 - c^2} + (B + B')\,\alpha + (B_1 + B_1')\sqrt{\alpha^2 - c^2} + C\alpha^4$$

$$\phi(\beta) = -\frac{Ac^2}{\beta^2} - \frac{A'c^2}{\beta^2 - c^2} + (B - B')\,\beta + (B_1 - B_1')\sqrt{\beta^2 - c^2} + C\beta^4$$

des fonctions $f(\alpha)$, $\phi(\beta)$ qui entrent dans l'expression générale de V. On voit bien que ces fonctions sont réelles si B_1 et B'_1 sont imaginaires conjuguées.

Paris, 22 Septembre 1901.

UEBER DIE KALIBRIRUNG UND KONSTRUKTION VON MESSBRÜCKEN IN UEBUNGSLABORATORIEN

VON

J. PERNET.

Die Verwendung teurer und komplizirter Messinstrumente in von Anfängern stark besuchten physikalischen und physikalisch-chemischen Uebungslaboratorien ist nicht nur aus finanziellen, sondern besonders aus pädagogischen Gründen unzweckmässig. Die Benutzung einfacher Apparate, verbunden mit der Ermittelung der anzubringenden Korrektionen, sowie der Bestimmung der alsdann erzielten Genauigkeit, ist lehrreicher und zugleich geeigneter zur Anerziehung einer richtigen Beurteilung von Beobachtungen überhaupt. Um dieses letztere Ziel zu erreichen ist es daher besser die Zahl der Uebungsaufgaben für den Anfang etwas zu beschränken und dafür grösseren Wert auf saubere und korrekte Ausführung der Beobachtungen zu legen, und letztere wenn irgend möglich so anzuordnen, dass sie sich selbst kontrolliren und die Genauigkeit zu berechnen gestatten. Methoden, bei welchen die Beobachtungsfehler sich häufen, und die ferner ihrerseits kein Mass für die Genauigkeit darbieten, sind möglichst zu vermeiden. Sie liefern nur bei Anwendung feiner Beobachtungsmittel in den Händen geübter Beobachter brauchbare Werte, und dienen daher besser nur zu einer ersten Orientirung, oder zur Interpolation zwischen schärfer ermittelten Punkten.

Zu diesen nur mit Vorsicht anzuwendenden Methoden gehört z. B. die vielfach benutzte Kalibrirung eines Thermometers durch jeweilige Verschiebung eines einzigen Quecksilberfadens um seine Länge [1]).

---

[1]) Diese Methode wird nach GAY-LUSSAC benannt, ist aber auf HENNERT zurückzuführen.

Durch Subtraction der beobachteten Fadenlängen von dem Mittelwerte aller, erhält man zunächst die Korrektionen der Teilintervalle; die successive Addition dieser liefert die Korrektionen der Hauptpunkte.

Es liegt nun in der Natur der Methode, dass ebenso wie die Korrektionen der Teilintervalle, so auch die denselben anhaftenden Beobachtungsfehler summirt werden; dazu tritt noch die proportionale Verteilung der algebraischen Summe aller Beobachtungsfehler, da die Korrektionen des Anfangspunktes und des Endpunktes gleich Null gesetzt werden. Die Fehler der Korrektionen der Hauptpunkte werden daher nicht lediglich durch die Grösse der jeweiligen Beobachtungsfehler, sondern auch in unkontrollirbarer Weise durch die Zeichenwechsel und die Zeichenfolgen derselben bedingt. Da keine überschüssigen Beobachtungsgleichungen vorliegen, so kann die Grösse der Unsicherheit der Korrektion nicht direkt ermittelt werden. Die Methode ist daher nur anwendbar, wenn die Beobachtungsfehler klein sind gegenüber den zu ermittelnden Korrektionen; sie versagt, wenn beide von nahe gleicher Ordnung sind.

Genau dasselbe gilt für den Fall, dass die obige Methode, wie die Herren Strouhal und Barus [1]) dies zuerst gethan, auf die Kalibrirung von Messbrücken übertragen wird. Bei dieser Anwendung liegen die Verhältnisse wesentlich ungünstiger, da ein unbeschädigter Messdraht ein relativ viel gleichmässigeres Kaliber besitzt, als ein Thermometerrohr, und somit die zu ermittelnden Korrektionen sehr klein ausfallen. Es sind daher die Beobachtungen zu ergänzen, bis nicht nur die zu vergleichenden Teilstrecken successive durch denselben Hülfswiderstand (stets vorwärts und rückwärts) ausgemessen sind, sondern auch die Summen von je 2, beziehungsweise je 3 etc. auf einander folgenden Theilstrecken mit derselben Summe von je 2, beziehungsweise je 3 etc. Hülfswiderständen verglichen sind. Bei einer Fünfteilung kommen zu den 5 Vergleichungen des Hülfswiderstandes I noch 4 für die Summe von I + II, 3 für die Summe von I + II + III und 2 für die Summe von I + II + III + IV. Die Zahl der anzustellenden Beobachtungen wird somit nahezu verdreifacht. Aus diesen Beobachtungen lassen sich nun nach der Methode der kleinsten Quadrate die Korrektionen der Messbrücke und die Verhältnisse der Hülfswiderstände berechnen [2]).

[1]) Wiedemann's Annalen X, p. 326.

[2]) Construction des étalons prototypes de résistance électrique par I. R. Benoît. Paris, Gauthier Villars 1885 pag. 58.

Einfacher, übersichtlicher und sich selbst kontrollirend gestaltet sich die Rechnung, wenn man nach dem Verfahren von Herrn Prof. THIESEN [1]) die Beobachtungen benützt um jede Teilstrecke mit jeder anderen zu vergleichen, die Korrektionen in bezug auf den Mittelwert aller zu berechnen, und endlich durch successive Addition die Korrektionen der Hauptpunkte zu ermitteln. Aus den nach Anbringung der Korrektionen zwischen den Einzelbeobachtungen und den Mittelwerten noch übrig bleibenden Differenzen lässt sich sowohl dass Mass der Genauigkeit der Einzelmessungen, als auch das der berechneten Korrectionen in bekannter Weise bestimmen [2]).

Wie verschieden, selbst bei teilweiser Benützung derselben vorzüglichen Beobachtungen, die Korrektionen ausfallen, je nachdem man sich der strengen, oder der nur angenäherten Methode bedient, ist aus der oben zitirten Arbeit des Herrn BENOÎT ersichtlich. Danach betrugen die anzubringenden Korrektionen des Messdrahtes im Maximum + 0,523 mm. ± 0,018 mm. Die Beschränkung auf die von den Herren STROUHAL und BARUS für ausreichend erachteten Beobachtungen würde in den Resultaten im Maximum bis zu 0,13 mm. ansteigende Fehler ergeben haben, die sieben mal so gross sind, als die wahrscheinlichen Fehler der strengen Korrektionen.

Ebenso waren bei einer Uebungsaufgabe im Anfängerpraktikum, die unter Anwendung eines WIEDEMANN'schen Galvanometers [3]) nach der THIESEN'schen Methode an fünf Punkten bestimmten Korrektionen einer Messbrücke gewöhnlicher einfachster Konstruktion im Maximum nur — 0,33 mm. ± 0,09 mm. Die angenäherten Korrektionen differirten von den strengeren um 0,21 mm. im Maximum, also um zwei Drittel des Wertes.

Vollständig illusorisch werden die Korrektionen, die nach der Methode von STROUHAL und BARUS unter Verwendung einfacher Galvanoskope von HARTMAN und BRAUN erhalten werden, während diese Instrumente zur Bestimmung der Temperaturkoëffizienten von Widerständen aus Kupfer vollständig ausreichen; noch unrichtiger sind die Resultate, wenn

---

[1]) Dr. THIESEN Repertorium für Experimentalphysik von CARL, Bd. XV, pag. 285 und 677. München 1879.

[2]) Travaux et Mémoires du Bureau international des poids et mesures. Tome IV Comparaisons des mètres pag. 32. Paris 1885.

[3]) Hiebei entsprachen 20 Skalenteile einer Kontaktverschiebung von 1 mm.

Wechselströme verwendet werden, und das Telephon an die Stelle des Galvanoskopes tritt. Trotz der bewährten von Herrn Prof. OSTWALD hervorgehobenen Vorsichtsmassregeln [1]), ist die Genauigkeit der Einstellungen auf das Minimum des Tones bei Wechselstrom wesentlich geringer als diejenige für Stromlosigkeit bei der Anwendung des Gleichstromes [2]). Die so erhaltenen Korrektionen sind meist viel zu gross.

Steigert man die Empfindlichkeit einer Brücke durch Verwendung langer Messdrähte, so wird dadurch der Einfluss der Einstellungsfehler entsprechend vermindert. Aus praktischen Rücksichten kann die Länge der Brücke (wie z. B. bei STROUHAL und BARUS) höchstens 2,5 m. betragen. Um bei kürzerer Länge doch eine grosse Enpfindlichkeit zu erzielen, ist, (wenn ich nicht irre durch Herrn Prof. F. KOHLRAUSCH) seinerzeit bereits eine Brücke konstruirt worden, bei welcher diesseits und jenseits des 1 m. langen Messdrahtes eine gleiche Länge desselben Drahtes spiralig gewickelt und so angeordnet wurde, dass dieselbe durch Ziehen eines Stöpsels zwischen das Ende des Messdrahtes und das entsprechende Ende der Messbrücke eingeschaltet und dadurch die Empfindlichkeit verdreifacht werden konnte.

Der Wunsch den Einfluss allfälliger Uebergangswiderstände vollständig zu eliminiren, die Empfindlichkeit zu steigern, und zugleich die strenge Kalibrirung zu erleichtern, legte mir nahe diese Form der Messbrücke noch etwas abzuändern, und sie meinen Hauptnormalthermometern analog zu gestalten. [3])

Zu diesem Zwecke werden von einem circa 510 cm. langen Messdrahte (von möglichst geringem Temperaturkoëffizienten) auf einem circa 2 m. langen Brette zuerst 10 cm. geradlinig befestigt, dann 90 cm. zu einer CHAPERON'schen Spule von etwa 10 cm. Länge gewickelt

---

[1]) W. OSTWALD, Handbuch der Physico-chemischen Messungen. Leipzig 1893 pag. 268.

[2]) Hiebei ist allerdings vorausgesetzt, dass bei den Messungen mit Gleichstrom, nach dem Vorgange des Herrn Prof. H. F. WEBER, nach ungefährer Aufsuchung der Stelle gleichen Potentiales absichtlich diesseits und jenseits derselben eingestellt, und dann aus den beobachteten Ausschlägen und Einstellungen durch lineare Interpolation die Nullstelle berechnet wird. Auch sind die Kontakte so anzuordnen, dass der Stromesschluss im Galvanometer erst zuletzt eintritt, wodurch störende Induktionswirkungen vermieden werden.

[3]) Wissenschaftliche Abhandlungen der Reichsanstalt B. I, pag. 14. Berlin 1894. Zeitschrift für Instrumentenkunde Bd. XV, Heft 1 und 2, 3, 4. (pag. 7). Berlin 1895.

dann wieder 10 cm. geradlinig gezogen 90 cm. gewickelt und hierauf dem eigentlichen Messdrahte eine Länge von 110 cm. zugeteilt; nun folgen wieder, durch ein gerades Stück von 10 cm. verbunden, zwei Wickelungen, die je 90 cm. Länge entsprechen, und endlich noch ein gerades Stück von 10 cm. Länge. Eine solche Messbrücke, bei welcher die Klemmen der Enden etwas gross zu wählen sind, gestattet nun eine scharfe Ermittelung des wahren Anfangs-und Endpunktes und eine strenge Bestimmung der Korrektionen der 4 dazwischenliegenden Hauptpunkte des Messdrahtes.

Zur Vermeidung negativer Grössen werden die Hauptpunkte mit 100 bis 600 bezeichnet. Die Skalen werden nach einer ersten vorläufigen Kalibrirung des Drahtes so eingestellt und befestigt, dass die nominellen Intervalle mit den wirklichen möglichst übereinstimmen.

Durch Abgleichung der Verbindungsstücke, welche die Brücke mit dem ersten beziehungsweise letzten Quecksilbernapfe verbinden, kann erreicht werden, dass sowohl bei den Vergleichungen von Widerständen, als bei den Kalibrirungen zwischen dem ersten Quecksilbernapf und dem Punkte 100, sowie zwischen dem letzten Quecksilbernapfe und dem Punkte 600 die Potentialdifferenz gleich Null ist, somit diese Punkte den wahren Anfangs-und Endpunkt der Brücke darstellen.

Durch eine erste Kalibrirung sind nun zunächst die Korrektionen der Hauptpunkte, durch eine besondere Kalibrirung die relativen Korrektionen für 4 Zwischenpunkte der eigentlichen Messbrücke zu ermitteln. Durch lineare Transformation sind alsdann die Korrektionen sämmtlich auf die Einheit $\frac{1}{5}$ [100—600] zu beziehen. [1])

Als Hülfswiderstände zur Kalibrirung verwendet man zweckmässig Stücke desselben Drahtes, deren Länge alsdann für jeden Fall sich ohne Weiteres ergiebt.

Da in Folge der grossen Länge des Messdrahtes der Querschnitt ziemlich gross gewählt werden kann, so bildet diese in jedem Laboratorium herstellbare Messbrücke überdies den nicht zu unterschätzenden Vorteil dar, dass die Angaben durch die unvermeidliche Abnützung relativ wenig beeinflusst werden.

Zürich.

---

[1]) Die Bestimmung der Korrektionen einer Fünfteilung beansprucht selbst für einen Anfänger nur die Zeit eines Nachmittages, wenn die Versuchsanordnung ausprobirt ist.

PULSATIONS DE LA FORCE MAGNÉTIQUE TERRESTRE

PAR

W. v. BEMMELEN.

Après avoir étudié les magnétogrammes de la Hollande, l'étude de ceux de Batavia m'a fourni l'occasion de remarquer que les premiers montraient un genre de variations que je ne connaissais pas encore, notamment des séries de pulsations de la composante horizontale.

Evidemment ces pulsations ne prenaient pas leur origine dans les perturbations solaires, car de préférence elles se présentaient pendant les calmes magnétiques.

Leur amplitude n'était que de l'ordre de $\frac{1}{10,000}$ de la composante horizontale, leur période n'était que de peu de minutes et le mouvement se maintenait durant des temps qui variaient de quelques minutes à des heures.

La fréquence interdiurne montrait une oscillation double très marquée, avec un maximum et un minimum de premier ordre respectivement à $0^h \frac{1}{2}$ a. m. et $7^h \frac{1}{2}$ a. m. et de second ordre à 1^h p. m. et $5^h \frac{1}{2}$ p. m.

Ni périodicité annuelle, ni périodicité de onze ans ne se laissaient constater.

L'étude des fluctuations moindres de la force magnétique date des observations organisées par Gauss et Weber, qui ont montré que ces variations se manifestent presque simultanément dans toute l'Europe occidentale.

Les observations plus récentes ont révélé que les lois qui gouvernent ces variations sont assez compliquées et M. Schmidt de Gotha à déduit des observations de 1896, que ces fluctuations s'expliquent le mieux

par la présence de courants électriques circulaires se mouvant à travers l'atmosphère terrestre.

Au moyen d'un micro-variomètre enrégistreur M. Eschenhagen découvrit qu' à Potsdam les fluctuations les plus petites étaient d'un caractère régulier, avec une amplitude de l'ordre de 0,00001 C. G. S. et une periode de quelques dizaines de secondes.

De préférence ces fluctuations se manifestent pendant le jour; les pulsations à Batavia au contraire pendant la nuit, ainsi que les aurores polaires, dont la fréquence montre une périodicité diurne ressemblant beaucoup à celle des pulsations.

L'étude continuée des pulsations a révélé une periodicité nouvelle, c'est à dire que la période moyenne des pulsations montre une inégalité annuelle avec un minimum au commencement et un maximum au milieu de l'année. Les trois années 1898, '99 et 1900 ont donné comme période:

$$163 \text{ sec.} + 15 \text{ sec.}\ \mathit{sin}\ (x - 98^\circ)$$

avec un minimum pour le 8 janvier.

J'ai rassemblé quelques matériaux pour servir à l'étude de la distribution géographique du phénomène. Des copies de magnétogrammes de Zi-Ka-Wei (près de Shanghay) et des statistiques prouvent que là le même phénomène se montre avec une même oscillation interdiurne quant à la fréquence.

Une de ces copies donne des séries de pulsations correspondantes en amplitude et en temps avec les séries à Batavia; parmi 65 séries à Zi-Ka-Wei, 43 commencent à des moments qui ne montrent que des intervalles de 0 à 17 minutes (en moyenne 2 minutes) avec les moments pour les séries correspondantes à Batavia. Il semble que le phénomène soit moins fréquent à Zi-Ka-Wei qu' à Batavia. L'enrégistrement temporaire à Karang-Sago (Sumatra), à l'occasion de l'éclipse totale de soleil du 18 mai 1901, offrait un moyen exceptionnel pour l'étude de la distribution géographique du phénomène.

La comparaison des enrégistrements de l'instrument de variation sensible pour la composante horizontale avec ceux d'un appareil encore plus sensible à Batavia prouvait l'existence d'un étroit parallélisme quant à l'amplitude et la période entre les pulsations observées à Batavia et celles de Karang-Sago.

Dans la déclinaison aussi des pulsations se manifestent à Batavia, mais leur amplitude ne se compte que par quelques secondes d'arc.

Bien que les observations sur notre phénomène soient insuffisantes et doivent être amplifiées, je veux hasarder ici quelques hypothèses sur les causes immédiates des pulsations.

Les courants électriques circulaires de M. Schmidt se développent en grand nombre pendant les perturbations solaires en causant des aurores polaires.

Ces courants sont plus irréguliers à mesure qu'on s'approche de la zône de la plus grande fréquence des aurores polaires; dans l'archipel malais ainsi qu'en Chine, ils sont plus réguliers.

L'étude d'un phénomène, que j'ai appelé „postturbation magnétique" (en allemand magnetische Nachstörung) m'a mis en état de remarquer qu' évidemment il existe un système de courants électriques circulant autour du globe terrestre parallèlement aux isochasmes ou lignes d'égale fréquence des aurores polaires.

Il n'est pas invraisemblable que les pulsations soient causées par des fluctuations périodiques, petites et rapides dans ces courants étendus et que ces fluctuations proviennent de causes terrestres.

Peut-être peut on les comparer aux mouvements ondulés de la surface d'un fluide, qui éprouve une perturbation continue sur un point.

Batavia, août 1901.

LE RAYON VERT

PAR

W. H. JULIUS.

Il arrive parfois que les derniers rayons directs du soleil couchant ou les premiers du soleil levant nous paraissent d'un vert émeraude. C'est le phénomène connu sous le nom de „rayon vert". D'après Piot-Bey (c. R. CXXVII p. 893) il est d'observation courante dans toute la Basse-Egypte, et les anciens égyptiens semblent l'avoir connu.

„Toujours d'un beau vert d'émeraude la couleur est généralement plus éclatante au lever de l'astre. A son coucher, lorsque l'observateur prévenu peut suivre plus attentivement la production du phénomène, sa durée paraît un peu plus longue, et, alors, il n'est pas rare de voir le rayon ultime prendre très distinctement une coloration bleue."

De Maubeuge affirme (C. R. CIII p. 1147, CXXVII p. 453) qu'il a vu le rayon vert se produire non seulement à l'horizon, mais aussi quand le soleil se levait ou se couchait derrière des montagnes, élevées de quelques degrés au dessus de l'horizon. „Le 19 Septembre 1898 le soleil s'est levé derrière le massif du Sinai, à environ 10° au dessus de l'horizon, en lançant à la première seconde de son apparition un rayon lumineux d'un vert émeraude, absolument pur et net. L'atmosphère (sèche) était d'une très grande pureté. On peut, je crois, conclure de ces circonstances, 1°, que le phénomène du rayon vert est absolument objectif; 2°, que l'horizon de la mer n'est pour rien dans cette coloration verte; 3°, qu' il n'entre aucune suggestion dans cette observation."

Le météore n'est pas limité aux régions tropicales ou subtropicales; on l'a observé aussi aux bords de la mer Baltique (Sohncke, Naturw. Rundschau 1889, p. 477; Schülke, ibid 1899, p. 16) et, quoique peut-être plus rarement, sur les côtes de la mer du Nord, p. e. le 10 Août 1896 à Zandvoort (Ekama, Onweders enz. in Nederland, 1896,

p. 45) et le 11 Août 1901 à Noordwijk. SOHNCKE et EKAMA le décrivent comme une petite flamme ou colonne de lumière, couleur vert bleuâtre, se montrant au moment même que le bord supérieur du soleil disparaît sous l'horizon.

Tous les observateurs s'accordent à admettre, que la production du phénomène exige une atmosphère particulièrement transparente. EKAMA dit, qu'au soir mentionné ci-dessus le disque solaire présentait un contour nettement dessiné; lorsque le bord supérieur disparut on vit la petite flamme pendant deux secondes au plus.

Cette pureté de l'atmosphère ne semble cependant pas suffire. Assez souvent, malgré la parfaite transparence de l'air au levant ou au couchant, le rayon vert est à peine visible ou ne l'est pas du tout.

Le printemps dernier, en voyageant aux Indes Orientales, j'ai eu plusieurs fois la bonne fortune d'observer le phénomène; d'abord le 16 Mars près de la Sicile, puis dans le golfe de Suez, la mer Rouge, l'océan Indien, chaque fois au coucher du soleil, et enfin le 29 Mars très distinctement à son lever. Pendant mon voyage de retour, en Juillet, je n'en ai aperçu que des indices peu éclatants.

Voici les détails qui m'ont frappé.

En observant le soleil couchant à l'aide d'une petite lunette, grossissant 16 fois, ou d'un bon binocle, j'ai vu le segment d'abord jaune orangé, prendre une teinte de plus en plus verdâtre; cette transformation commençait, me paraissait il, lorsque l'angle du segment mesurait 35 ou 30 degrés. Le contour de l'astre ne semblait pas s'effacer graduellement, ni présenter une zone colorée, allant du jaune au bleu; mais rester tranché, quoiqu' un peu ondulé. La lueur verte, loin de se restreindre au segment même, s'étendait à l'entour comme une petite auréole, visible surtout aux extrémités du segment et affectant la forme d'une petite flamme au moment où ces extrémités se réunissaient, en d'autres termes où le soleil disparaissait. Il m'a été très difficile d'évaluer la durée totale, d'ailleurs assez variable, du phénomène, mais je crois qu'elle pouvait dépasser deux secondes.

La première explication qui s'offre à l'esprit, c'est que le rayon vert resulte de la dispersion qui accompagne nécessairement la réfraction astronomique. C'est l'explication, donnée par SOHNCKE, SCHÜLKE, EKAMA et par d'autres encore.

Elle présente pourtant quelques difficultés.

D'après les tables de Bessel la déviation, produite par la réfraction dans l'atmosphère terrestre, atteint la valeur

$$34' \, 54''.1 = 2094''$$

tout près de l'horizon, et

$$5' \, 16''.5 = 316''.5$$

à une hauteur de 10°.

L'indice de réfraction de l'air est

$$n_D = 1{,}00029289,$$

la dispersion

$$n_F - n_C = 0{,}00000295;$$

d'où une dispersion relative moyenne

$$\frac{n_F - n_C}{n_D - 1} = \frac{1}{99}.$$

Les rayons violets et bleus sont fortement absorbés par l'atmosphère. Si nous évaluons la longueur de la partie verte du spectre, augmentée de ce qu'il reste du bleu, à la moitié de la distance entre les lignes F et C, cette région verte-bleue ne comprendra que $\frac{1}{200}$ de la déviation totale, subie par les rayons moyens. Ainsi, près de l'horizon on pourra s'attendre à voir le soleil limité par un bord vert bleuâtre de $\frac{2094''}{200} = 10''$ de largeur; à une hauteur de 10° au-dessus de l'horizon la largeur de la bande colorée ne serait que de 1",6.

Cette évaluation s'accorde avec le fait connu, qu' il faut une lunette asser forte pour reconnaître la coloration des bords d'un astre près de l'horizon.

Or, sous les tropiques le soleil couchant descend 15" d'arc par seconde de temps, de sorte que la lumière verte ne pourrait dominer que pendant $^2/_3$ sec. tout au plus; et quand le soleil disparaît derrière des montagnes élevées de 10° au-dessus de l'horizon, la durée du rayon vert n'excéderait pas le $^1/_{10}$ sec.

Les observations du phénomène ont donné, au contraire, une durée non seulement beaucoup plus longue en maints cas, mais encore très variable et déterminée d'une manière inconnue par les conditions de l'atmosphère. Aussi me semble-t-il, que la réfraction ordinaire ne suffit pas pour rendre compte des faits.

Je propose donc une autre explication. Elle sera fondée sur la *dispersion anomale* que subit la lumière, quand elle passe par un milieu gazeux absorbant, dont la densité n'est pas uniforme. On sait que, d'après la théorie, l'anomalie de la dispersion ne pourra être appréciable que pour les radiations voisines des raies d'absorption du milieu. Or, les résultats, obtenus le 18 Mai 1901 par l'expédition néerlandaise pour l'étude de l'éclipse totale de soleil, montrent qu' en effet, dans l'atmosphère solaire, la dispersion anomale est appréciable pour un grand nombre de radiations. [1]) Ce n'est donc pas une supposition trop hardie que de l'admettre aussi dans l'atmosphère terrestre. Cela posé, on conçoit aisément que tels rayons solaires, dont la longueur d'onde ne diffère que fort peu de la longueur d'onde d'une raie atmosphérique, et qui, par suite, ont des indices de réfraction très grands (ou très petits), pourront nous parvenir pas des chemins assez courbes.

Pour fixer les idées, considérons le moment, où du soleil levant un segment de 20°, par exemple, se trouve au-dessus de l'horizon.

La bande suivante du disque, encore cachée par l'horizon et qui, évidemment, déborde le segment de part et d'autre, nous enverra une lueur, composée des rayons anomalement dispersés. Cette lueur couvrira le segment en l'enveloppant d'une auréole. Son spectre sera discontinu et intimement lié au spectre d'absorption de l'air: en effet, elle en sera à peu près le renversement, de même que le spectre de la chromosphère ressemble au renversement du spectre de Fraunhofer. [2])

Quand l'oxygène est luminescent dans un tube de Geissler, ses diverses radiations donnent naissance à une teinte mixte verdâtre. Dans l'émission totale de l'azote, quand il donne son spectre de lignes, c'est le bleu qui domine. Or, dans le spectre à lignes brillantes, fourni par

---

[1]) Voir W. H. Julius, „Over het ontstaan van dubbellijnen in het spectrum der chromosfeer door anomale dispersie van fotosfeerlicht." *Versl. en Med. Kon. Akad. v. W.* Séance du 28 Sept. 1901.

[2]) Voir W. H. Julius, Phénomènes sur le soleil, expliqués par la dispersion anomale de la lumière. *Arch. néerl.* T. p. 155.

la lumière anomalement dispersée par les gaz atmosphériques, il n'est pas nécessaire que ces lignes possèdent les mêmes intensités relatives que dans les vrais spectres d'émission de l'oxygène et de l'azote. Pourtant l'hypothèse me paraît admissible, que la couleur mixte, produite par toute cette lumière dispersée, soit le vert-bleuâtre du phénomène qui nous occupe.

Pour trancher la question il suffira d'étudier le spectre du rayon vert, — étude qui, du reste, promet quelques difficultés.

Un trait capital du phénomène manque d'explication jusqu' ici: c'est sa rareté. Pourquoi l'atmosphère n'occasionne-t-elle pas toujours une dispersion anomale sensible des rayons du soleil? Evidemment les conditions de l'atmosphère peuvent favoriser plus ou moins la production du phénomène; il faut donc chercher la nature de ces conditions. Ici intervient le degré variable d'ionisation. D'après les recherches de MM. Elster et Geitel [1]) l'air pur contient toujours, mais surtout pendant les jours clairs, des ions libres; M. Lénard [2]) suppose qu'ils prennent naissance dans les couches supérieures de l'atmosphère, où la séparation des ions positifs et négatifs serait effectuée par les radiations ultra-violettes du soleil. Des observations directes (en ballon, par M. H. Ebert) [3]) ont confirmé que le nombre des ions libres augmente en général avec la hauteur, mais qu'il varie assez avec les conditions météorologiques.

Donc, nous n'avons qu' à attribuer aux ions libres de l'atmosphère la faculté de produire les raies d'absorption terrestres du spectre solaire, pour avoir la clef de la nature inconstante du rayon vert.

Cette hypothese pourra encore rendre compte du fait, que la durée du phénomène ne varie pas aussi vite que la réfraction ordinaire, avec la hauteur où l'astre se trouve au-dessus de l'horizon. En effet, les ions libres occupant surtout les couches supérieures de l'atmosphère, ce sera la longueur du trajet, parcouru par les rayons *dans ces couches supérieures* qui déterminéra le degré de dispersion anomale; et l'on conçoit aisément que, pendant que le soleil s'approche de l'horizon, la longueur du trajet de ses rayons dans les couches élevées seules s'accroît moins vite que celle du chemin, parcouru dans toute l'atmosphère.

---

[1]) Elster und Geitel. Ueber die Existenz elektrischer Ionen in der Atmosphäre. *Terrestrial Magnetism and atmospheric electricity* 4, p. 213, (1899).

[2]) Lenard. *Drude's Ann.* 1, S. 486, 3, S. 298, (1900).

[3]) Ebert. *Drude's Ann.* 5, S. 718, (1901).

SUR QUELQUES PROPRIÉTÉS DES SYSTÈMES DE LENTILLES PHOTOGRAPHIQUES

PAR

R. SISSINGH.

---

1. *Introduction.* Dans les pages suivantes il sera question des propriétés de quelques systèmes de lentilles photographiques, dont l'exposé et le développement peut se faire d'une manière simple. Si l'on admet que les écarts d'une reproduction optique exacte, provenant de ce que les diaphragmes, donc aussi les faisceaux lumineux, ont une ouverture finie, ou bien de ce que les faisceaux lumineux frappent obliquement le système, ont été éliminés, les propriétés des systèmes de lentilles se déduisent de celles de la reproduction optique par rayons centraux. Nous déduirons les propriétés de ces systèmes en faisant usage de la méthode développée pour la première fois par M. Bosscha pour la reproduction optique par rayons centraux. En outre nous ferons quelques remarques relatives à l'intensité lumineuse de l'image, et à la détermination des constantes optiques caractéristiques de l'objectif photographique.

2. *Intensité lumineuse de l'image.* Lorsque l'objectif photographique est constitué par une lentille simple, infiniment mince et non diaphragmée, l'expression $D : F$ représente l'ouverture de l'objectif. Dans cette expression D est le diamètre de la lentille et F sa distance focale. L'intensité lumineuse de l'image est proportionnelle à $D^2 : F^2$. Ce cas ne se présente toutefois jamais. Des lentilles simples se rencontrent encore,

---

[1]) J. Bosscha, *Ann. Ec. polytechn. Delft*, II, 89, 1886; *Arch. Néerl.*, (1). 25, 198.

il est vrai, dans quelques objectifs à paysages, avec lesquels on ne se propose pas d'atteindre une netteté parfaite de l'image, mais qui servent à obtenir surtout un bon contraste entre les clairs et les ombres. Dans ces conditions, en effet, il est avantageux de répandre sur l'image le moins possible de lumière diffuse, comme il s'en produit toujours par réflexion sur les faces des lentilles. Ces lentilles simples sont toutefois toujours munies d'un diaphragme, placé à quelque distance en avant de l'objectif. L'expression qui doit alors être mise à la place de $D^2 : F^2$ est facile à déterminer. Calculons à cet effet l'intensité de l'image. Supposons que l'objectif vise un objet dont la distance au premier foyer principal soit ξ_1. Soient encore ξ'_1 la distance du diaphragme au même foyer et S son ouverture. Si I est l'intensité lumineuse de l'objet, un élément O_1 de cet objet émet vers l'objectif le flux de lumière $I O_1 \frac{S}{(\xi_1 - \xi'_1)^2}$; de sorte que l'intensité lumineuse de l'élément conjugué O_2 est $I \frac{O_1}{O_2} \frac{S}{(\xi_1 - \xi'_1)^2}$. Nous admettons ici qu'il ne se produise aucune perte de lumière ni par réflexion ni par absorption. Cette expression peut prendre une forme plus simple: $\sqrt{\frac{O_2}{O_1}}$ est le grossissement linéaire du système optique, de sorte que $\sqrt{\frac{O_2}{O_1}} = \frac{1}{p\xi_1}$, puisque pour un objectif photographique les deux milieux extrêmes sont identiques [1]). Effectuant cette substitution, nous trouvons pour intensité lumineuse $IS \frac{p^2}{\left(1 - \frac{\xi'_1}{\xi_1}\right)^2}$.

Dans cette expression la constante optique p [2]) représente la puissance du système. Pour une lentille infiniment mince $-p$ est l'inverse de la distance focale principale [3]). L'expression Sp^2 est proportionelle à d^2p^2, où d est le diamètre de la pupille d'entrée. Le produit dp correspond donc en tous points à l'expression $D : F$ que l'on emploie d'ordinaire pour représenter l'ouverture, à condition de bien songer à la significa-

---

[1]) R. SISSINGH, Propriétés générales des images formées par des rayons centraux traversant une série de surfaces sphériques centrées, *Verh. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam*, VII, 1900, p. 16.

[2]) BOSSCHA, *loc. cit.*, p. 90; SISSINGH. *loc. cit.*, p. 9.

[3]) SISSINGH, *loc. cit.*, p. 12.

tion de p. Si donc on entend par ouverture une grandeur à laquelle l'intensité lumineuse de l'image est proportionnelle, il faut remplacer dans tous les cas $D : F$ par dp.

De l'expression trouvée pour l'intensité lumineuse de l'image se déduisent immédiatement quelques propriétés bien connues des objectifs à paysages et des objectifs symétriques. Dans les objectifs à paysages le diaphragme est placé en avant de l'objectif, à une distance moindre que la distance focale. Dans les objectifs symétriques ou hémi-symétriques, formés de deux moitiés identiques ou semblables, le diaphragme est placé entre les deux moitiés de l'objectif. Les distances à chacune des deux moitiés sont toutes deux plus petites que la distance focale. Aux objectifs symétriques ou hémi-symétriques appartiennent le périscope de Steinheil, les aplanats avec leurs multiples formes dérivées, telles que les euryscopes, les lyncéoscopes, les rectilinéaires rapides etc., ainsi que les objectifs symétriques stigmatiques.

Chez les objectifs à paysages, aussi bien que chez les objectifs symétriques, l'intensité lumineuse de l'image est la plus grande pour une distance infiniment grande de l'objet. Chez un objectif à paysages ξ'_1 est négatif, de sorte que l'intensité lumineuse est un maximum pour $\xi_1 = \infty$. Soient, pour un objectif symétrique, ξ_1 et ξ'_1 les distances du plan de visée et de la pupille d'entrée au premier foyer principal de la première moitié de l'objectif. La pupille d'entrée est l'image virtuelle de l'ouverture du diaphragme, formée par cette première moitié. Puisque cette image virtuelle est placée derrière la première moitié de l'objectif, donc à droite du premier foyer principal, si nous admettons que le mouvement lumineux se propage de gauche à droite, ξ'_1 est négatif ici aussi, et l'intensité lumineuse est un maximum pour une distance de l'objet infiniment grande.

En second lieu, il résulte immédiatement de l'expression pour l'intensité lumineuse, que si deux objectifs, l'un à paysages, l'autre symétrique, ont même intensité lumineuse de l'image d'un objet placé à l'infini, l'objectif à paysages fournit des images plus éclatantes d'objets rapprochés. Pour un objet infiniment éloigné l'intensité lumineuse est ISp^2; posons qu'elle soit la même pour les deux objectifs. Dans le facteur $\dfrac{1}{\left(1-\dfrac{\xi'_1}{\xi_1}\right)^2}$, ξ'_1 est la distance de la pupille d'entrée au premier foyer principal de l'objectif ou de la première moitié de l'objectif.

Cette distance est négative pour les deux objectifs. Toutefois, chez un objectif symétrique la pupille d'entrée est située derrière la première moitié de l'objectif, de sorte que la valeur absolue de ξ'_1 y est plus grande que chez un objectif à paysages. Nous supposons que les distances focales des deux objectifs soient les mêmes, de sorte que les objets sont reproduits par tous deux avec le même grossissement. Chez l'objectif à paysages le facteur $\frac{1}{\left(1-\frac{\xi'_1}{\xi_1}\right)^2}$, où ξ'_1 est toujours négatif, a, pour toute valeur finie de ξ_1, donc pour tout objet placé à distance finie, une valeur plus grande que chez les objectifs symétriques; d'où résulte que pour des objets rapprochés la clarté de l'image est plus grande.

3. *Télé-objectifs.* On sait que les télé-objectifs ont été construits pour obvier à deux inconvénients que présentent les objectifs photographiques. Les télé-objectifs fournissent des images plus grandes d'objets éloignés que les objectifs photographiques ordinaires, et ils reproduisent avec une perspective moins exagérée les objets rapprochés dont les dimensions ne sont pas très petites. Les propriétés des télé-objectifs ont été développées e. a. par M. VON ROHR [1]) au moyen de la théorie des instruments d'optique comme elle est donnée dans le travail bien connue de M. CZAPSKI [2]), et par M. TH. R. DALLMEYER [3]), un des inventeurs du téléobjectif, à l'aide des propriétés des lentilles infiniment minces. On peut d'ailleurs les démontrer simplement en suivant la méthode rappelée au § 1, et dont je me suis servie pour exposer la reproduction optique par des rayons centraux.

Un télé-objectif s'obtient par la combinaison de deux systèmes de lentilles, l'un convergent, l'autre divergent, placés à quelque distance l'un de l'autre. L'action de ce système ne saurait être obtenue par une lentille simple. Considérons d'abord chacun des systèmes comme une lentille infiniment mince. Soient f_1 la distance focale du système con-

---

[1]) M. VON ROHR, Geschichte und Theorie des photographischen Teleobjectivs, Weimar 1897.

[2]) CZAPSKI, Theorie der optischen Instrumente. Voir aussi WINKELMANN, Handbuch der Physik, II, 1.

[3]) TH. R. DALLMEYER, Telephotography, an elementary treatise on the construction and application of the telephotographic lens, London, 1899.

vergent, $-f_2$ celle du système divergent et d leur distance. Les distances focales du système résultant seront:

$$F_1 = f_1 + \frac{f_1^2}{\Delta} \text{ et } F_2 = -f_2 + \frac{f_2^2}{\Delta}, \text{ où } \Delta = d - f_1 + f_2. \text{ [1]}$$

Les distances focales sont comptées à partir des faces antérieure et postérieure du système réfringent; F_1 est donc compté à partir de la première lentille, F_2 à partir de la deuxième. Δ est la distance des deux foyers en regard l'un de l'autre des deux systèmes, et est ce qu'on appelle la distance optique de ces systèmes. Le système résultant donne, tout comme une lentille couvergente, une image réelle d'un objet placé en avant du premier foyer lorsque F_2 est positif [2], c. à. d. si $0 < \Delta < f_2$ ou si $f_1 > d > f_1 - f_2$. Puisque d ne saurait être négatif, d ne peut prendre toutes les valeurs compatibles avec cette inégalité que si $f_1 > f_2$. Dans ce cas F_1 passe par toutes les valeurs comprises entre f_1 et ∞, F_2 par celles comprises entre ∞ et 0. Il résulte déjà de là qu'un télé-objectif ne fonctionne pas comme une lentille simple.

Examinons maintenant tout d'abord quelle devrait être la distance focale d'une lentille simple, pour qu'un objet à grande distance soit reproduit par elle avec le même grossissement que par un télé-objectif. Le grossissement de tout système optique est représenté par $V = \frac{1}{p\,\xi_1}$, ξ_1 étant la distance de l'objet au premier foyer principal [3]. Pour une lentille simple $p = -\frac{1}{f}$, pour un télé-objectif $p = -\frac{\Delta}{f_1 f_2}$ [4]. Puisque nous supposons l'objet très éloigné, nous pouvons considérer comme égales les deux valeurs de ξ_1. Le grossissement sera donc le même dans les deux cas, si $\frac{1}{f} = \frac{\Delta}{f_1 f_2}$, ou bien $f = \frac{f_1 f_2}{\Delta}$ [5]. Cette valeur de f est

[1]) Sissingh, *loc. cit.*, § 12.

[2]) Sissingh, *loc. cit.*, § 14.

[3]) Voir Bosscha, *loc. cit.*, p. 98; Sissingh, *loc. cit.*, § 9.

[4]) Sissingh, *loc. cit.*, § 12.

[5]) On pourrait d'ailleurs déduire toutes les propriétés des télé-objectifs en partant des grossissements que le système négatif donne à l'image formée par le système positif. Considérons à cet effet les deux systèmes de nouveau comme des lentilles infiniment minces. Si l'objet est très éloigné l'image de la lentille positive coïncide avec son deuxième foyer principal, et se formerait donc à une distance

parfois appelée la distance focale de la lentille équivalente, bien que, comme nous venons de le faire remarquer, cette dénomination soit inexacte.

Examinons ensuite la relation entre les distances de l'objet et de son image, lorsque le grossissement est n. Pour une lentille infiniment mince, la distance de l'objet qui correspond à une image réelle grossie n fois est $f+\frac{f}{n}$, et la distance de l'image est $f+nf$. Pour le système dont se compose le télé-objectif, le grossissement est $-n$ [1]; la distance de l'objet est donc $x_1 = F_1 - \frac{1}{np} = f_1 + \frac{f_1^{\,2}}{\Delta} + \frac{f_1 f_2}{\Delta}\frac{1}{n}$, et la distance de l'image est $x_2 = F_2 - \frac{n}{p} = -f_2 + \frac{f_2^{\,2}}{\Delta} + \frac{f_1 f_2}{\Delta} n$ [2]).

Soit de nouveau $f = \frac{f_1 f_2}{\Delta}$, et représentons par x'_1 et x'_2 les distances de l'objet et de son image pour une lentille simple; nous avons alors, en représentant par γ le rapport $f_1 : f_2$,

$$x_1 = x'_1 + f_1 + f(\gamma - 1) \text{ et } x_2 = x'_2 - f\left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) - f_2.$$

On voit ainsi que, pour un même grossissement, la distance de l'objet est plus grande et la distance de l'image plus petite chez un télé-objectif que chez une lentille simple. La différence est d'autant plus forte que γ et surtout la distance focale f sont plus grands [3]). D'après ce qui

---

$f_1 - d$ derrière la lentille négative, ou bien à une distance $f_1 - d - f_2 = -\Delta$ derrière son premier foyer. Cette distance est la valeur de ξ_1 pour cette lentille. La lentille négative forme de cette première image une autre grossie $\frac{1}{p\,\xi_1}$ fois, ou bien, puisque $p = -\frac{1}{f_2}$, $-\frac{f_2}{\Delta}$ fois. Pour un objet éloigné le grossissement de la première lentille est proportionnel à la distance focale f_1, de sorte que le grossissement total est proportionnel à $\frac{f_1 f_2}{\Delta}$. Nous retrouvons donc le résultat de tantôt.

[1]) Puisque nous ne considérons dans un télé-objectif que les images réelles, le grossissement est négatif.

[2]) Sissingh, *loc. cit.*, p. 17.

[3]) On ne peut toutefois pas donner à γ une trop grande valeur, afin de ne pas exagérer les écarts d'une reproduction optique parfaite.

précède f peut devenir très grand; il suffit à cet effet de rendre Δ aussi petit que l'on veut.

Les avantages des télé-objectifs se reconnaissent immédiatement aux résultats que nous venons de trouver. Abstraction faite de la précision des images, les autres objectifs photographiques fonctionnent comme une lentille simple. Les télé-objectifs ont ce double avantage que les objets sont reproduits par eux avec le même grossissement que des objets moins éloignés par une lentille simple, et qu'en même temps la distance de l'image est plus petite. Ce second avantage permet de réduire la profondeur de la chambre obscure, ce qui a une très grande importance pratique. Si l'on ne risquait pas d'obtenir des images à des distances tellement grandes que l'appareil ne serait plus maniable, il suffirait de prendre une lentille simple à grande distance focale, pour obtenir des images suffisamment grandes même d'objets très éloignés. Par suite de la distance relativement plus grande de l'objet, le télé-objectif donne d'ailleurs des images à perspective moins exagérée, c. à. d. que des objets placés au premier plan ne sont pas reproduits beaucoup plus grands que ceux qui sont fort éloignés. Pour la même raison le télé-objectif donne des reproductions plus exactes d'objets rapprochés. Nous ne faisons du reste que mentionner cette propriété de peur de nous engager dans de trop longs développements [1]). De ce qui précède nous pouvons encore déduire que la différence entre les distances de l'image à l'objet chez un télé-objectif et chez une lentille simple est $\frac{d^2}{\Delta}$. Si Δ est très petit, cette différence peut devenir très grande.

Si l'on ne considère pas les deux systèmes d'un télé-objectif comme des lentilles infiniment minces, mais comme des systèmes optiques, la manière dont nous venons d'en faire l'étude ne subit en principe aucune modification. Il faut connaître pour chacun des deux systèmes les constantes optiques c, p, r, s, d'où se déduisent immédiatement celles du télé-objectif en entier [2]). On connaît ainsi F_1 et F_2 et les raisonnements subséquents sont alors les mêmes que tantôt.

---

[1]) Voir à ce propos la nouvelle édition de BOSSCHA, „Leerboek der Natuurkunde", dont l'optique a été remaniée par moi-même. La première partie en paraîtra prochainement.

[2]) SISSINGH, *loc. cit.*, §§ 3, 4 et 9.

4. *Détermination des constantes optiques, de l'ouverture, de l'angle embrassé et du champ visuel.* Les propriétés du système optique sont complètement déterminées par ces grandeurs. Entre les quatre constantes optiques c, p, r et s existe la relation $cs - pr = n_{a.1}$ [1]), c. à. d., puisque pour un système photographique les milieux extrêmes sont toujours identiques, $cs - pr = 1$. Il suffit donc de déterminer trois de ces constantes. p s'obtient aisément de la manière suivante. Supposons que la chambre obscure soit d'abord installée pour un objet très éloigné, puis disposée de telle façon qu'il se forme une image de même grandeur que l'objet.[2]) Dans le premier cas la plaque sensible coïncide avec le deuxième plan focal; dans le deuxième cas, puisque le grossissement est $V = 1$ et qu'en général $V = p\xi_2$ [3]), elle en est éloignée de ξ_2, et, comme $\xi_2 = \frac{1}{p}$, p est l'inverse du déplacement de la plaque.

Supposons maintenant qu'un faisceau de rayons cylindrique tombe sur l'objectif; s représente alors le rapport des surfaces éclairées sur la première et la dernière surface du système [4]). Si l'on retourne l'objectif et qu'on répète la même détermination, on trouve $s' = \frac{c}{cs - pr} = c$. [5])

De cette manière les constantes optiques sont déterminées bien simplement. Toutes les autres grandeurs s'en déduisent. Ainsi p. ex. les distances focales sont $f_1 = -\frac{c}{p}$ et $f_2 = -\frac{s}{p}$. Si S est la grandeur de la pupille d'entrée, l'ouverture est Sp (voir § 2).

Pour bien pouvoir juger du fonctionnement de l'objectif photographique, nous devons encore connaître l'angle embrassé [6]) et l'angle du champ. L'angle embrassé est l'angle sous lequel l'image est vue du centre de la pupille de sortie. Représentons le par D_r, et soit ζ_2 la distance de la pupille de sortie à la plaque; si l'on tourne l'objectif vers

---

[1]) BOSSCHA, *loc. cit.*, p. 94; SISSINGH, *loc. cit.*, § 7.

[2]) Ce qui va suivre s'applique non seulement aux objectifs photographiques mais à tout système optique.

[3]) BOSSCHA, *loc. cit.*, pp. 98 et 99; SISSINGH, *loc. cit.*, § 9.

[4]) BOSSCHA, *loc. cit.*, pp. 90 et 91; SISSINGH, *loc. cit.*, § 3.

[5]) BOSSCHA, *loc. cit.*, p. 93; SISSINGH, *loc. cit.*, § 5.

[6]) SISSINGH, *loc. cit.*, p. 37.

la lumière il se forme sur la plaque un cercle éclairé de rayon $\zeta_2 \; tg \; D_r$. D_r s'obtiendra donc en mesurant cette partie éclairée et en déterminant ζ_2. Cette dernière distance s'obtient le plus facilement par calcul, en se servant de la position du diaphragme et des constantes optiques des parties de l'objectif. Une fois que D_r est déterminé, et si l'on connaît ζ_2, on peut inversement trouver quelle partie de la plaque sera recouverte par l'image, c. à. d. $\zeta_2 \; tg \; D_r$. L'angle du champ est l'angle D_1 sous lequel on voit, du centre de la pupille d'entrée, la portion reproduite de l'espace objet. D_r et D_1 sont des angles conjugués, de sorte que $D_r = D_1 \times V_a = D_1 : V$, V_a étant le grossissement angulaire et V le grossissement linéaire dans le plan de la pupille de sortie. On pourrait d'ailleurs trouver D_1 en retournant l'objectif: le rayon du cercle éclairé, qui se formerait alors sur une plaque de verre mat placée derrière l'objectif, serait alors $\zeta_1 \; tg \; D_1$, ζ_1 étant la distance de la pupille d'entrée à la plaque.

5. *Cas où la déformation des images est nulle pour des objectifs symétriques et hémisymétriques.* La déformation des images formées par des objectifs symétriques a été étudiée par M. M. LUMMER [1]) et VON ROHR [2]). Les cas où la déformation est nulle peut être traité d'une manière très simple et pourtant tout à fait générale. Les images ne sont notamment pas déformées du moment que le grossissement est égal au facteur de similitude de l'objectif, quelle que soit d'ailleurs la déformation produite par chacune des deux moitiés. Un objectif symétrique ou hémisymétrique est formé de deux moitiés semblables. Soit N le facteur de similitude de ces deux moitiés; pour un objectif symétrique $N = 1$.

Nous commencerons par démontrer le théorème suivant: si, dans la réfraction de rayons lumineux par des surfaces sphériques, toutes les dimensions linéaires qui déterminent le système et les rayons incidents (p. ex. rayons de courbure, distances des faces limites, amplitudes des rayons incidents et distances de l'objet) deviennent N fois plus

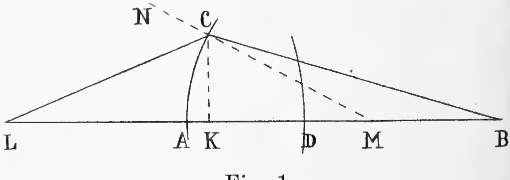


Fig. 1.

[1]) LUMMER, *Zeitschr. f. Instrumentenk.*, 17, 225.
[2]) v. ROHR, *ibidem*, 17, 271.

grandes, les amplitudes des rayons conjugués réfractés et les distances de l'image deviennent aussi N fois plus grandes. Soient donc (fig. 1) LA la distance de l'objet à la face antérieure, CK l'amplitude, AM un rayon de courbure, et supposons que ces dimensions deviennent N fois plus grandes. Alors AK devient aussi N fois plus grand. Dans le $\Delta\ LCM$ les angles ne se modifient point; l'angle d'incidence reste le même, donc aussi l'angle de réfraction. Il résulte de là que le Δ BCM est remplacé par un autre semblable, dont les côtés sont N fois plus grands. Puisque AM et MB augmentent tous deux dans le rapport N, il en est de même de la distance de l'image. Si l'on augmente dans le même rapport encore la distance AD de deux surfaces réfringentes consécutives, la distance BD, distance de l'objet dans la seconde réfraction, devient aussi N fois plus grand. Et la même remarque peut se faire à chaque nouvelle réfraction, quel que soit le nombre des surfaces réfringentes.

Soient maintenant (fig. 2) un objectif hemisymétrique avec le facteur de similitude $1 : N$. Entre les deux lentilles nous plaçons un diaphragme de telle façon que $OC_1 = N \times OC_2$. Des rayons passant par le centre de l'ouverture du diaphragme sont appelés rayons principaux, parce qu'ils constituent les axes des faisceaux lumineux entre les deux moitiés de l'objectif. Ils sont conjugués aux axes des faisceaux émis par les différents points de l'objet. Dans la figure nous avons représenté la marche du rayon principal incident $L_1\ A_1$.

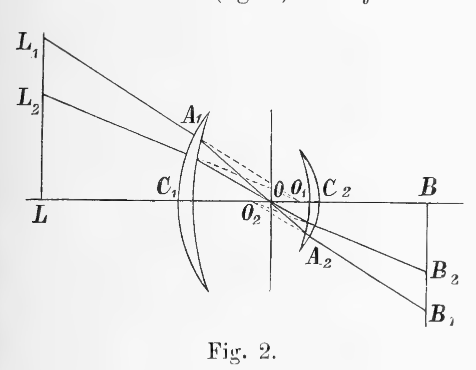


Fig. 2.

Considérons la marche des rayons OA_1 et OA_2 à travers les deux moitiés de l'objectif. Supposons qu' après réfraction le premier semble venir de O_1 et le deuxième de O_2. OA_1 et OA_2 sont deux rayons auxquels nous pouvons appliquer le théorème précédent. Les distances des objets sont entre elles comme $1 : N$, et il en est de même des amplitudes, eu égard à la similitude de construction des deux moitiés de l'objectif. Les distances des images $O_1\ C_1$ et $O_2\ C_2$ ont donc le même

rapport, ainsi que les amplitudes des points A_1 et A_2. En vertu du théorème précédent, la direction des rayons émergents $A_1\, L_1$ et $A_2\, B_1$ est d'ailleurs la même. Faisons encore remarquer qu'en O_1 et en O_2 sont placées les images virtuelles du diaphragme, formées par chacune des deux moitiés de l'objectif et par des rayons dont les amplitudes correspondent à A_1 et A_2. Le point lumineux est placé sur la ligne $O_1\, A_1$ et son image sur la ligne $O_2\, A_2$, puisque ces deux lignes sont les axes des faisceaux incident et émergent. Soit L_1 le point lumineux pour lequel le grossissement est $1 : N$, de sorte que $L_1\, L = N \times B_1\, B$; il résulte alors de la similitude des $\Delta\,\Delta\, O_1\, L_1\, L$ et $O_2\, B_1\, B$ que $L\, O_1 = N \times B O_2$, de sorte que $L\, C_1 = N \times B\, C_2$. Si par un point quelconque L_2 de la ligne $L_1\, L$ nous menons un rayon principal qui passe par O après réfraction à travers la première moitié de l'objectif, une application répétée du théorème donné tantôt nous apprend que ce rayon coupe, après réfraction à travers la deuxième moitié, le plan $B\, B_1$ en un point B_2, N fois plus rapproché de l'axe que le point conjugué L_2 de L_1. Bien que tous les rayons du faisceau émanant de L_2, passant par le diaphragme, se coupent en un point du rayon principal émergent passant par B_2, ce point d'intersection ne coïncidera toutefois pas exactement avec B_2 par suite de l'aberration de sphéricité. B_2 est néanmoins le centre du petit cercle de diffusion que le faisceau forme en B_2. Si nous considérons ce petit cercle comme l'image, nous voyons par là qu'un objet placé dans $L_1\;\; L$ forme sur $B\, B_1$ une image semblable dont le grossissement est $1 : N$.

Pour un objectif symétrique $N = 1$, et ce sont les images de même grandeur que l'objet qui ne sont pas déformées. De plus, pour des raisons de symétrie, l'image est dépourvue d'aberration de sphéricité, indépendamment de l'aberration par chacune des deux moitiés de l'objectif. [1])

6. *Lentilles hyperachromatiques.* En exposant les principes de la construction des lentilles planaires, M. RUDOLPH [2]) a introduit le nom

---

[1]) Cette propriété des objectifs symétriques peut encore être déduite en considérant comme des prismes les parties des lentilles que traversent les axes des faisceaux. Il est notamment aisé de faire voir que les prismes en A_1 et A_2 sont contraires, d'où résulte le parallélisme des rayons $L_1\; A_2$ et $B_2\; A_2$.

[2]) Voir e. a. RUDOLPH dans EDER'S *Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik*, 1898.

de lentille hyperachromatique. Cette dénomination se rapporte à un système de lentilles composé, dans sa forme la plus simple, d'une lentille positive et d'une autre négative. Pour un rayon de réfrangibilité moyenne les deux espèces de verre des deux lentilles ont le même indice de réfraction, mais leur dispersion est différente. De pareils systèmes sont d'un usage répandu dans la construction d'objectifs photographiques, formés de lentilles qui ne peuvent pas être considérées comme infiniment minces, pour éliminer l'aberration de réfrangibilité. Un pareil système peut être achromatique ou présenter une dispersion qui peut prendre une valeur quelconque, même des valeurs très grandes, d'après le rapport des pouvoirs dispersifs des lentilles individuelles. On peut faire voir, d'une manière très simple, qu'un système positif de lentilles, formé de deux lentilles, l'une positive, l'autre négative, ayant le même indice de réfraction pour des rayons de réfrangibilité moyenne, peut être achromatique si la lentille positive présente le plus faible pouvoir dispersif, hyperachromatique si son pouvoir dispersif est le plus fort. Par contre, un système négatif est hyperachromatique lorsque c'est la lentille négative qui présente le plus grand pouvoir dispersif.

Comme mesure de la dispersion chromatique nous introduirons le diamètre du cercle de diffusion qui, pour des rayons incidents parallèles à l'axe, est formé par les rayons de la réfrangibilité des raies C et F de Fraunhofer.

Ce cercle de diffusion est situé, dans un plan perpendiculaire à l'axe, à peu près exactement au milieu de la distance des foyers principaux, relatifs à ces deux réfrangibilités. Ce cercle est la plus petite section du faisceau réfracté, admettant bien entendu que la lumière blanche incidente soit constituée uniquement par des rayons compris entre les raies C et F du spectre. Si f_C, f_D, f_F sont les distances focales principales des rayons C, D et F, le diamètre du cercle de diffusion est, d'une manière très approchée (à 1 ou 2% près), egal à $\frac{f_C - f_F}{f_D}$ fois le demi diamètre de la lentille. Nous supposons ici $f_C - f_F$ très petit par rapport à f_C, donc aussi par rapport à f_D et f_F. Au lieu des distances focales f, introduisons maintenant les pouvoirs principaux des lentilles, qui sont donnés en dioptries. Ce pouvoir est $-p = \frac{1}{f}$ [1]). Comme me-

---

[1]) Bosscha, *loc. cit.*, p. 90; Sissingh, *loc. cit.*, § 3.

sure de la dispersion chromatique nous pouvons donc prendre $\frac{f_C - f_F}{f_D} = \frac{p_C - p_F}{p_C\, p_F} p_D$, ou bien, puisque p_C, p_D et p_F ne diffèrent que fort peu, $\frac{p_C\, p_F}{p_D}$. Si nous représentons par k_1 et k_2 les sommes des courbures de chacune des deux lentilles juxtaposées, et que nous distinguons par les indices 1 et 2 toutes les grandeurs qui se rapportent à l'une ou l'autre des deux lentilles, nous avons $p_D = -\frac{1}{f_D} = (n_{1D} - 1) k_1 + (n_{2D} - 1) k_2$ etc. De sorte que $\frac{p_C - p_F}{p_D}$ peut être remplacé par

$$\frac{(n_{1F} - n_{1C}) k_1 + (n_{2F} - n_{2C}) k_2}{(n_{1D} - 1) k_1 + (n_{2D} - 1) k_2},$$

ou bien, en introduisant le pouvoir dispersif $\frac{1}{\nu} = \frac{n_F - n_C}{n_D - 1}$

$$\frac{\frac{n_{1D} - 1}{\nu_1} k_1 + \frac{n_{2D} - 1}{\nu_2} k_2}{(n_{1D} - 1) k_1 + (n_{2D} - 1) k_2}.$$

Le système se composant d'une lentille positive et d'une lentille négative, il est permis de considérer la seconde comme négative et de remplacer k_2 par $-k_2$; alors k_1 et k_2 sont des grandeurs positives. Introduisant enfin la condition que $n_{1D} = n_{2D}$, il vient pour la mesure de la dispersion:

$$\frac{1}{\nu_2} \frac{k_2 - \frac{\nu_2}{\nu_1} k_1}{k_2 - k_1}.$$

Pour la deuxième lentille (négative), considérée à part, la mesure de la dispersion est $\frac{n_{2F} - n_{2C}}{n_D - 1}$ ou $\frac{1}{\nu_2}$.

Supposons enfin que le système des deux lentilles soit négatif. Puisque la distance focale est égale à $(n_D - 1)(k_1 - k_2)$, on a alors $k_2 > k_1$. Pour $\nu_2 > \nu_1$ le facteur $\frac{k_2 - \frac{\nu_2}{\nu_1} k_1}{k_2 - k_1}$ est toujours < 1, et la dispersion

du système entier est plus petite que celle de la lentille négative seule. En choisissant convenablement ν_2 et ν_1, il est donc possible de rendre la dispersion nulle, c. à. d. d'achromatiser le système. Par contre, pour $\nu_2 < \nu_1$ la dispersion du système est toujours plus grande que celle de la lentille négative seule et l'on obtient un système hyperachromatique.

Si le système est positif, $k_2 < k_1$ et le système peut être rendu achromatique en prenant $\nu_1 > \nu_2$, tandis qu'en prenant $\nu_2 > \nu_1$ on obtient une lentille hyperachromatique.

Pour donner la preuve complète il faudrait encore faire voir que ces résultats ne se modifient point en donnant aux lentilles une épaisseur finie.

CURVA GNOMONICA

PAR

J. A. C. OUDEMANS.

En 1861, un horloger à Batavia me montra un cadran solaire portatif bien curieux. Cet instrument était d'origine française; malheureusement j'ai négligé de noter le nom du constructeur. L'angle que le style faisait avec le plan horizontal du cadran était de 45 degrés; c'est donc pour cette latitude que l'instrument avait été construit.

Dans ce plan, le long d'une ellipse dont les deux axes étaient dans la proportion de 1 à 2, les heures étaient indiquées par des chiffres romains, les demi-heures et les quarts d'heure par des divisions.

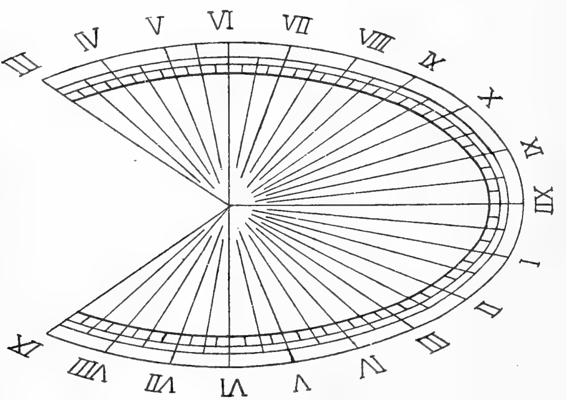


Fig. 1, (réduite aux deux tiers).

Ce qui frappait au premier coup d'oeuil, c'est que cette division était visiblement régulière, ce qui fut confirmé par un examen plus minutieux au moyen d'un compas, fig. 1.

Nommons t l'angle horaire du soleil, Φ la latitude, θ l'angle correspondant sur le cadran, on a la formule connue

$$tg\, \theta = sin\, \Phi\; tg\, t. \qquad (1)$$

qui devient pour un t infinement petit, c'est à dire pour les premiers moments après le midi vrai:

$$\theta = \sin \Phi . t. \qquad (2)$$

Pour $t = 6h = 90°$, l'on a $t = \theta = 90°$. Mais pour un moment qui précède les six heures de t', celui-ci étant encore infiniment petit, on a $t = 90° - t'$, et si l'on nomme $90° - \theta'$ l'angle correspondant sur le cadran, la formule donne

$$\cot \theta' = \sin \Phi \cot t',$$

d'où, θ' et t' étant l'un et l'autre infinement petit,

$$\theta' = \frac{t}{\sin \Phi}. \qquad (3)$$

Comparant (2) avec (3) nous aurons

$$\theta' = \frac{1}{\sin {}^2\Phi} \theta,$$

ou, si $\Phi = 45°$:

$$\theta' = 2 \theta.$$

Supposé donc que le rayon vecteur de la courbe pour 6_h est la moitié de celui pour le midi, les arcs sont bien égaux en longueur, mais il ne s'ensuit nullement que l'ellipse, construite entre les deux axes, uniformément divisée, représenterait sur le cadran la loi d'augmentation des angles θ.

Au contraire, un raisonnement fort simple me fit conclure à l'instant que cette division uniforme le long d'une ellipse ne pouvait pas être exacte. En effet, dans la supposition qu'elle fût juste, la rectification de la moitiée d'une ellipse serait donnée par une formule très simple, [1]) ce que nous savons n'être pas le cas.

---

[1]) $\frac{1}{2} a \pi \sqrt{2} = 2{,}22144a$. D'ailleurs cette valeur est beaucoup trop faible, la vraie valeur étant 2,42211 a.

Le constructeur s'était trompé par une erreur de raisonnement analogue à celui que commit KEPPLER; celui-ci ayant trouvé que les aires décrites dans des temps égaux par les rayons vecteurs des planètes dans le perihélie et l'aphélie sont égales, en concluait que la même identité existerait par toute la circonférence Heureusement ici la conclusion fut juste.

En méditant sur ce sujet je me proposais de chercher par l'analyse la courbe qui satisferait exactement à la condition qu'elle serait divisée en parties égales par les ombres du style. L'équation différentielle caractéristique pour la courbe n'était pas difficile à établir, mais je ne suis pas réussi à l'intégrer.

Nommons s la longueur de la courbe, mesurée à partir du point où elle est coupée, à midi vrai, par l'ombre du style, l'équation de la courbe sera simplement

$$\frac{ds}{dt} = c,$$

c étant une constante, donc en intégrant

$$s = c\, t.$$

Soit, pour chercher l'équation polaire de la courbe, ρ le rayon vecteur, et θ l'angle que celui-ci fait avec l'axe du midi. Nous aurons

$$\left(\frac{ds}{dt}\right)^2 = \left(\frac{d\rho}{dt}\right)^2 + \rho^2 \left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 = c^2$$

L'équation (1) donne:

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{dt} &= \sin \phi \frac{\cos^2 \theta}{\cos^2 t}, \\ &= \sin \phi \cos^2 \theta \left(1 + \frac{tg^2 \theta}{\sin^2 \phi}\right), \\ &= \sin \phi \left(\cos^2 \theta + \frac{\sin^2 \theta}{\sin^2 \phi}\right), \\ &= \frac{1 - \cos^2 \phi \cos^2 \theta}{\sin \phi}. \end{aligned}$$

Et puisque

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{d\rho}{d\theta} \frac{d\theta}{dt},$$

notre équation devient

$$\left[\rho^2 + \left(\frac{d\rho}{d\theta}\right)^2\right] \frac{(1 - \cos^2 \phi \cos^2 \theta)^2}{\sin^2 \phi} = c2,$$

à laquelle on peut donner différentes formes, p. e.:

$$\left(\frac{d\rho}{d\theta}\right)^2 = \frac{c^2 \sin^2 \Phi}{(1 - \cos^2 \Phi \cos^2 \theta)^2} - \rho^2,$$

$$\frac{d\rho}{\rho d\theta} = \sqrt{\frac{c^2 \sin^2 \Phi}{\rho^2 (1 - \cos^2 \Phi \cos^2 \theta)^2} - 1},$$

dont je laisse l'intégration aux analystes.

Si l'on introduit, fig. 2, l'angle ψ entre le rayon vecteur et l'élément de la courbe, nous avons

$$\frac{d\rho}{\rho d\theta} = \cot \psi,$$

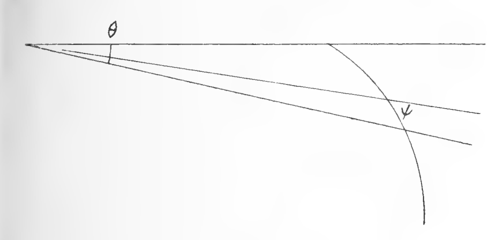


Fig. 2.

donc

$$\cot^2 \psi = \frac{c^2 \sin^2 \Phi}{\rho^2 (1 - \cos^2 \Phi \cos^2 \theta)^2} - 1, \tag{4}$$

Ajoutant l'unité aux deux membres:

$$\operatorname{cosec}^2 \psi = \frac{c^2 \sin^2 \Phi}{\rho^2 (1 - \cos^2 \Phi \cos^2 \theta)^2},$$

ou bien, divisant dans l'unité et tirant la racine carrée:

$$\sin \psi = \frac{\rho (1 - \cos^2 \Phi \cos^2 \theta)}{c \sin \Phi},$$

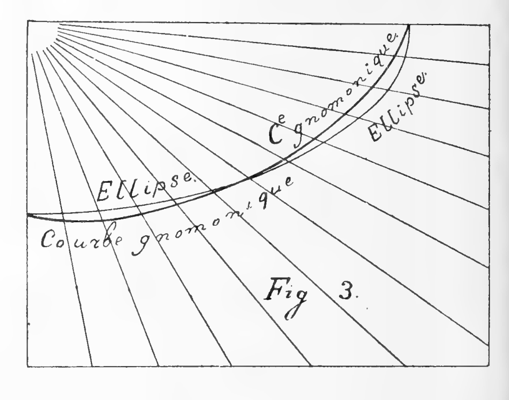
qui donne ψ en fonction de c, de ρ, et de θ, mais qui ne signifie rien pour l'intégration.

Forcé d'abandonner la voie analytique, j'ai taché d'appliquer à notre problème la méthode géométrique et de construire notre courbe par approximation. En partant de la propriété de la courbe, exprimée par l'équation $ds = c dt$, — c'est à dire que pour de petits intervalles égaux de temps, les éléments de la courbe compris entre les deux ombres correspondants du style sont également égaux, — il était facile, après avoir tiré ces ombres p. e. pour chaque quart d'heure, de construire tous les points de la courbe de 0 à 6 heures.

En traçant, pour une latitude de 45°, les ombres du style pour tous les quarts d'heures et en partant de la ligne de 6 heures, à une distance

de 5 centimètres du centre, je trouvais par des tâtonnements qu' en prenant entre les points du compas 5 millimètres précis, et en suivant ainsi les ombres du style de 6 heures jusqu' au midi, j'arrivais précisément à 10 centimètres du centre, résultat qui fut confirmé par un calcul à quatre décimales. J'avais donc alors la même proportion qui existait dans le cadran solaire de l'horloger, mais la ligne „gnomonique" ne coincidait nullement avec le quart d'ellipse de cet instrument, fig. 3.

Il suffirait donc de tracer un cadran avec quatre de ces parties de notre courbe, au lieu de quatre quarts d'ellipse.



Mais en regardant la construction expliquée de près, je considérai que rien ne nous oblige à nous borner à cette partie de notre ligne qui correspond à un quart d'ellipse. La figure et les propriétés de la courbe peuvent être regardées sous un point de vue plus général et purement géométrique. Les ombres du style, qui sont les rayons vecteurs de notre courbe, peuvent être prolongées vers le sud, et la construction peut être continuée indéfiniment sans s'arrêter aux lignes du lever ou du coucher du soleil. On trouve alors qu'en continuant de construire des points de la courbe au moyen du compas, on est à la longue forcé, par la divergence des rayons vecteurs, de s'arrêter, l'espace entre deux rayons vecteurs consécutifs étant devenu plus large que la distance comprise entre les pointes du compas.

Cela arrive aussi à l'autre bout de la ligne, qui présente ainsi deux points d'arrêt. Ces points sont caractérisés par la propriété que là la courbe coupe perpendiculairement le rayon vecteur, ψ y est donc $= 90°$.

Mais en regardant la chose de plus près, il est clair que si, en partant de 0^h, on exécute la construction désignée jusqu' à 6 heures du soir, on peut aussi, au lieu de continuer la courbe construite, arrêter la construction et renverser la ligne déjà obtenue par l'axe de 6 heures. L'on aura alors de l'autre côté de cet axe une ligne qui peut servir également pour 7, 8 heures etc.

De même, si étant parti de -6^h; on est arrivé à midi, il vaudra même mieux de s'arrêter là, et de renverser la courbe par l'axe du midi; la courbe qu' on obtient alors et qui est comme une image réfléchie de celle qui vaut pour l'avant-midi, peut servir pour l'aprés-midi, etc.

On aura donc en tout 4 branches, fig. 4, qui sont deux à deux congruentes, tandisque la deuxième et la quatrième sont les images réflé-

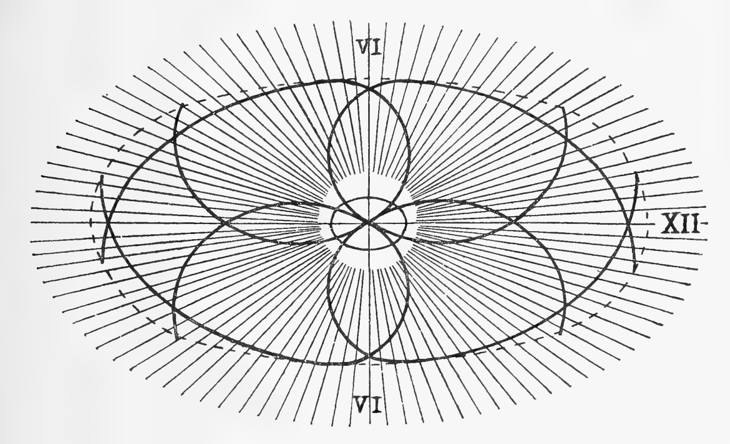


Fig. 4, (réduite aux deux tiers).

chies de la première et la troisième. Et ces quatre branches ont huit points d'arrêt pour lesquels $\psi = 90$, donc $cot\ \psi = 0$, donc selon (4)

$$\rho\,(1 - cos^2\,\Phi\,cos^2\,\theta) = c\,sin\,\Phi\,,$$

$$\rho = \frac{c\,sin\,\Phi}{1 - cos^2\,\Phi\,cos^2\,\theta}\;. \tag{5}$$

Si le premier membre contenait ρ^2 au lieu de ρ, l'équation serait celle d'une ellipse, les rayons vecteurs des points d'arrêt se trouve donc, pour chaque valeur de c, sur une courbe dont les rayons vecteurs sont numériquement égaux aux carrés des rayons vecteurs d'une ellipse, tirés dans les mêmes directions.

Cette courbe est indiquée dans la fig. 4 par la ligne pointillée. La valeur de c dans la formule (5) a été prise $= \frac{5}{t} = \frac{2{,}5 \text{ mm.}}{15 \text{ minutes}} = \frac{2{,}5}{225'}$ $= \frac{1}{90'} = \frac{1}{5400''} = \frac{1}{5400} \times 206265 = 38{,}1972$ millimètres. L'ellipse se trouve au milieu de la figure, elle a pour demi-axes, $a = 7{,}35$ et $b = 5{,}2$ millimètres.

En réalité la courbe gnomonique construite d'après le calcul décrit ci-dessus, surpasse, aux points d'arrêt, la ligne pointillée d'environ un millimètre; cela tient évidemment à ce qu'on a, tant dans la construction que dans le calcul, pris pour la distance des pointes du compas les longueurs des arcs au lieu de celles des cordes. En empruntant de la figure les rayons de courbure, ou bien en les calculant d'une manière ou autre, on pourrait pour chaque cas particulier avoir égard à la différence entre les arcs et les cordes et refaire un calcul plus exact. Sans doute la différence remarquée serait alors, sinon annullée, du moins réduite.

Je finirai en donnant les coordonnées polaires de la courbe gnomonique pour une latitude de 45°, qui correspond à la figure 4. Les θ ont été calculés par des logarithmes à 6 décimales, d'après la formule (1), en faisant varier les angles horaires t de 15 minutes; les rayons vecteurs par des logarithmes à 4 décimales, en partant de $\rho = 25{,}00$ pour $\theta = 90°$ et puis par les formules

$$sin\, \psi' = \frac{\rho}{c}\, sin\, \Delta\theta,$$

(c étant $= 2{,}5$ millimètres,) et

$$\rho' = \rho\, \frac{sin\, (\psi' + \Delta\theta)}{sin\, \psi'}.$$

Aussitôt qu'on veut traverser un point d'arrêt, sin ψ' devient > 1, et ψ' imaginaire; alors si l'on veut chercher une meilleure approximation pour la limite, il faudra refaire le dernier calcul avec de plus petites valeurs de $\Delta\theta$, en employant un plus grand nombre de décimales.

t	θ	ρ Millim.	t	θ	ρ Millim.
$-$ $1^h\ 5^m,5$	$-$ 10° 50′ ?	+ 52,475	$1^h\ 15^m$	13° 29′ 50″	+ 44,38
0,0	10 43 43″	52,465	30	16 19 30	43,10
0 45	8 0 22	52,20	45	19 13 26	41,81
30	5 19 6	51,64	2 0	22 12 27	40,52
15	$-$ 2 39 13	50,88	15	25 17 22	39,24
± 0 0	0 0 0	50,03	30	28 29 0	37,97
15	+ 2 39 13	49,04	45	31 48 14	36,72
30	5 19 6	47,96	3 0	35 15 51	35,50
45	8 0 22	46,81	15	38 52 45	34,31
1 0	10 43 43	45,62	30	42 39 40	33,17
15	13 29 50	44,38	45	46 37 17	32,09

t	θ ″	ρ	t	θ	ρ
3^h 45^m	46′37′17	+ 32,09	9^h 15^m	148°11′46″	— 1,64
4 0	50 46 6	31,07	30	151 31 0	— 4,14
15	55 6 27	30,14	45	154 42 38	— 6,63
30	59 38 20	29,27	10 0	157 47 33	— 9,09
45	64 21 22	28,50	15	160 46 34	— 11,54
5 0	69 14 47	27,82	30	163 40 30	— 13,95
15	74 17 18	27,18	45	166 30 10	— 16,34
30	79 27 11	26,56	11 0	169 16 17	— 18,69
45	84 42 1	25,86	15	171 59 38	— 21,01
6 0	90 0 0	25,00	30	174 40 54	— 23,28
15	95 17 59	23,94	45	177 20 47	— 25,51
30	100 32 49	22,63	12 0	180 0 0	— 27,69
45	105 42 42	21,09	15	182 39 13	— 29,81
7 0	110 45 13	19,33	30	185 19 6	— 31,86
15	115 38 38	17,38	45	188 0 22	— 33,82
30	120 21 40	15,27	13 0	190 43 43	— 35,70
45	124 53 33	13,04	15	193 29 50	— 37,47
8 0	129 13 54	10,70	30	196 19 30	— 39,11
15	133 22 43	8,29	45	199 13 26	— 40,59
30	137 20 20	5,84	14 0	202 12 27	— 41,87
45	141 7 15	3,36	15	205 17 22	— 42,90
9 0	144 44 9	0,86	30	208 29 0	— 43,56
15	148 11 46	— 21,09	37	208 42 ?	— 43,625

La fig. 5 montre le cadran horizontal pour une latitude de 45°, tracé au moyen de cette courbe gnomonique, où les divisions pour les quarts d'heure sont réellement égales.

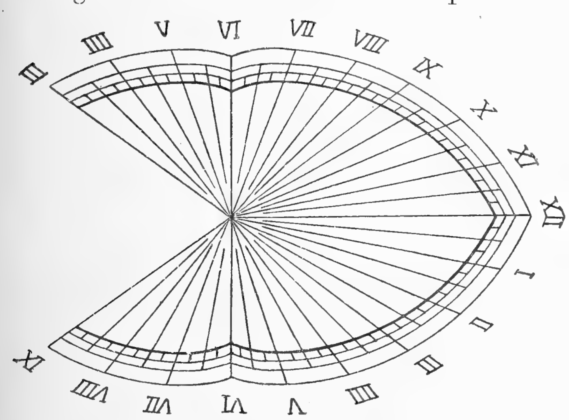


Fig. 5, (réduite aux deux tiers.)

La „courbe gnomonique'' pourrait sans doute donner lieu à des recherches ultérieures bien intéressantes, mais je m'arrête ici, mon but n'ayant été que de diriger l'attention sur une ligne courbe de forme curieuse et bien insolite, du moins pour moi.

Utrecht, 30 août 1901.

SUR LA LOI DE DISTRIBUTION RÉGULIÈRE DE LA DÉCLINAISON ET DE L'INCLINAISON MAGNÉTIQUES EN FRANCE AU 1er JANVIER 1896

PAR

E. MATHIAS.

---

§ 1. J'ai montré, dans un mémoire antérieur, [1]) que la formule linéaire qui donne, en fonction de la longitude et de la latitude géographiques, la loi de distribution régulière de la composante horizontale dans la région de Toulouse s'applique à toute la France et permet de retrouver, avec des différences inférieures aux erreurs d'observation, la plupart des nombres que M. MOUREAUX a donnés dans son *Réseau magnétique de la France au* 1er *janvier* 1896. [2])

J'ai été moins heureux avec les deux autres éléments, en ce sens que les formules linéaires de la région toulousaine [3]) ont du être remplacées par les formules du second degré à cinq ou six termes; toutefois, les formules ainsi obtenues sont valables pour la Corse aussi bien que pour la France continentale.

J'emploierai dans ce qui suit les mêmes notations que dans mon mémoire *sur la loi de distribution de la composante horizontale du magnétisme terrestre en France*, les différences ΔD, ΔI, (Δ long.), (Δ lat.) étant toujours exprimées en minutes.

§ 2. J'ai pu représenter la différence ΔD existant entre la déclinaison d'un endroit X au 1er janvier 1896, donnée par M. MOUREAUX, et celle de l'observatoire de Toulouse à la même époque par la formule

---

[1]) E. MATHIAS. Volume jubilaire du Prof. LORENTZ, *Arch. Néerl.* pour 1900.

[2]) TH. MOUREAUX. *Annales du Bureau Central Météorologique* pour 1898.

[3]) E. MATHIAS. Etudes sur le magnétisme terrestre de la région toulousaine, *Volume du Congrés international de Météorologie de* 1900.

$$(1) \quad \Delta D = 0{,}42\,(\Delta \text{ long.}) + 0{,}17\,(\Delta \text{ lat.}) + 0{,}000090\,(\Delta \text{ long.})^2 + 0{,}000086\,(\Delta \text{ long.})(\Delta \text{ lat.}) - 0{,}000062\,(\Delta \text{ lat.})^2.$$

Tandis que la formule (1) donne les ΔD (calc.), les ΔD (obs.) sont donnés par la formule (2)

$$(2) \qquad \Delta D \text{ (obs.)} = D_{x,96} - 14^\circ\, 40'$$

$D_{x\,96}$ étant la déclinaison de la station X au 1er janvier 1896 donnée par M. Moureaux et 14° 40′ la déclinaison de l'observatoire de Toulouse à la même époque et d'après le même auteur.

Si la différence entre les ΔD observés et calculés ne dépasse pas, en valeur absolue, 3′ ou 3′ et quelques dixièmes de minute, la station correspondante est considérée comme régulière au point de vue de la déclinaison; elle est *anomale* au contraire, si la différence atteint ou dépasse 4′.

Le tableau suivant, appliqué à 11 départements dont toutes les stations sont régulières, peut servir à vérifier la formule (1). Les noms de stations suivis de un ou deux astérisques indiquent que les observations correspondent respectivement à une situation magnétique troublée ou à une perturbation magnétique.

Stations.	(Δ long.)	(Δ lat.)	D_{96}	ΔD (obs.)	ΔD (calc.)	ΔD (obs.–calc.)
			1. — Ain.			
Belley	—253′,45	+128′,75	13°16′	— 84′,0	— 83′,4	—0′,6
Bourg	—225′,05	+155′,15	13°33′	— 67′,0	— 67′,9	+0′,9
Nantua	—249′,25	+152′,45	13°24′	— 76′,0	— 77′,8	+1′,8
			2. — Allier.			
Commentry*	— 76′,75	+161′,35	14°34′	— 6′,0	— 6′,9	+0′,9
Gannat*	—105′,15	+148′,85	14°17′	— 23′,0	— 20′,6	—2′,4
Montluçon**	— 68′,15	+163′,45	14°40′	0′,0	— 3′,0	+3′,0
Moulins	—111′,75	+177′,25	14°24′	— 16′,0	— 19′,3	+3′,3
La Palisse*	—130′,65	+157′,45	14° 8′	— 32′,0	— 29′,9	—2′,1
Vichy*	—118′,95	+150′,85	14°12′	— 28′,0	— 26′,0	—2′,0

Stations.	(Δ long.)	(Δ lat.)	D_{96}	ΔD (obs.)	ΔD (calc.)	ΔD (obs.—calc
3. — Hautes Alpes						
Briançon........	—310′,45	+ 76′,85	12°49′	—111′,0	—111′,1	+0′,1
Embrun	—301′,95	+ 56′,85	12°48′	—112′,0	—110′,7	—1′,3
Gap...........	—277′,75	+ 56′,95	12°57′	—103′,0	—100′,8	—2′,2
4. — Ardèche.						
Privas*.........	—188′,85	+ 67′,25	13°55′	— 65′,0	— 66′,1	+1′,1
5. — Ariége.						
Ax-les-Thermes...	— 23′,05	— 53′,65	14°23′	— 17′,0	— 18′,8	+1′,8
Foix...........	— 8′,95	— 39′,25	14°29′	— 11′,0	— 10′,5	—0′,5
Pamiers.........	— 10′,05	— 29′,65	14°31′	— 9′,0	— 9′,3	+0′,3
St. Girons.......	+ 19′,45	— 37′,55	14°39′	— 1′,0	+ 1′,8	—2′,8
Saverdun........	— 7′,05	— 22′,35	14°35′	— 5′,0	— 6′,8	+1′,8
6. — Corrèze.						
Brives..........	— 4′,15	+ 92′,15	14°53′	+ 13′,0	+ 13′,3	—0′,3
Tulle...........	— 17′,95	+ 98′,85	14°49′	+ 9′,0	+ 8′,6	+0′,4
Ussel...........	— 51′,05	+115′,65	14°39′	— 1′,0	— 0′,7	—0′,3
7. — Gers.						
Auch...........	+ 53′,25	+ 1′,95	15° 0′	+ 20′,0	+ 23′,0	—3′,0
Condom.........	+ 65′,95	+ 21′,15	15°12′	+ 32′,0	+ 31′,8	+0′,2
Lectoure........	+ 50′,55	+ 18′,95	15° 8′	+ 28′,0	+ 24′,8	+3′,2
Mirande	+ 63′,95	— 5′,95	15° 9′	+ 29′,0	+ 26′,2	+2′,8
8. — Jura.						
Dôle...........	—242′,15	+209′,35	13°33′	— 67′,0	— 67′,9	+0′,9
Lons-le-Saulnier..	—245′,35	+183′,55	13°25′	— 75′,0	— 72′,5	—2′,5
St. Claude......	—264′,45	+167′,45	13°15′	— 85′,0	— 81′,8	—3′,2

Stations.	(Δ long.)	(Δ lat.)	D_{96}	ΔD (obs.)	ΔD (calc.)	ΔD (obs.−calc.)
			9. — Loire.			
Montbrison......	—156′,15	+119′,65	13°58′	— 42′,0	— 45′,5	+3′,5
St. Etienne*.....	—174′,95	+110′,95	13°49′	— 51′,0	— 54′,3	+3′,3
			10. — Deux-Sèvres.			
Bressuire**......	+117′,55	+193′,45	16°2′	+ 82′,0	+ 83′,2	—1′,2
Melle*..........	+ 95′,55	+156′,25	15°44′	+ 64′,0	+ 67′,3	—3′,3
Niort...........	+113′,55	+162′,35	15°54′	+ 74′,0	+ 76′,4	—2′,4
Parthenay*......	+101′,35	+182′,05	15°56′	+ 76′,0	+ 74′,1	—1′,9
St. Maixent......	+ 99′,85	+166′,55	15°51′	+ 71′,0	+ 70′,9	+0′,1
			11. — Haute Vienne.			
Bellac..........	+ 25′,05	+150′,75	15°19′	+ 39′,0	+ 35′,2	+3′,8
Limoges........	+ 10′,35	+132′,45	15° 8′	+ 28′,0	+ 26′,0	+2′,0
Rochechouart....	+ 37′,55	+133′,35	15°17′	+ 37′,0	+ 38′,0	—1′,0
St. Sulpice-Laurière......	— 1′,25	+145′,85	15° 5′	+ 25′,0	+ 23′,0	+2′,0
St. Yrieix......	+ 14′,95	+114′,05	15° 6′	+ 26′,0	+ 25′,1	+0′,9

A côté de ces départements *entièrement réguliers*, [1]) on en trouve d'autres qui ne présentent chacun qu'une seule anomalie sur une moyenne de 5 à 6 stations par département; [2]) les stations anomales de ces départements *presque réguliers* sont indiquées dans le tableau suivant par des italiques.

[1]) L'entière régularité de l'Ardèche est douteuse, comme j'ai eu occasion de le signaler antérieurement.

[2]) Le département de la *Haute-Saône* fournit 2 anomalies sur un total de 14 stations.

Stations.	(Δ long.)	(Δ lat.)	D_{96}	ΔD (obs.)	ΔD (calc.)	ΔD (obs.–calc.)
			1. — Territoire de Belfort.			
Belfort (1884).	—324′,05	+242′,05	13° 0′	—100′,0	— 95′,9	—4′,1 } —2′,(
Belfort (1891).	id.	id.	13° 3′	— 97′,0	— 95′,9	—1′,1 }
Delle	—332′,75	+234′,05	12°53′	—107′,0	—101′,1	—5′,9
			2. — Bouches-du-Rhône.			
Aix	—238′,75	— 4′,85	13° 1′	— 99′,0	— 95′,8	—3′,2
Arles	—189′,75	+ 3′,55	13°29′	— 71′,0	— 75′,9	+4′,9
Aubagne	—246′,35	— 18′,75	13° 3′	— 97′,0	—100′,9	+3′,9
Marseille	—236′,15	— 18′,35	13° 2′	— 98′,0	— 96′,9	—1′,1
			3. — Côte d'Or.			
Beaune	—203′,75	+204′,65	13°47′	— 53′,0	— 53′,3	+0′,3
Châtillon-sur-Seine	—186′,75	+255′,75	14° 9′	— 31′,0	— 40′,0	+9′,0
Dijon	—215′,45	+223′,75	13°44′	— 56′,0	— 55′,5	—0′,5
Is-sur-Tille . .	—219′,95	+234′,55	13°46′	— 54′,0	— 56′,0	+2′,0
Saulieu	—167′,75	+219′,65	14° 3′	— 37′,0	— 36′,7	—0′,3
Semur	—173′,25	+232′,35	14° 3′	— 37′,0	— 37′,3	+0′,3
			4. — Creuse.			
Aubusson	— 42′,35	+141′,45	14°44′	+ 4′,0	+ 4′,6	—0′,6
Boussac	— 45′,75	+164′,35	14°51′	+ 11′,0	+ 6′,6	+4′,4
Guéret	— 25′,05	+153′,15	14°56′	+ 16′,0	+ 13′,8	+2′,2
			5. — Doubs.			
Baume-les-Dames	—294′,05	+224′,25	13°13′	— 87′,0	— 86′,4	—0′,6
Besançon	—271′,95	+218′,05	13°16′	— 84′,0	— 78′,6	—5′,4
Montbéliard . .	—321′,25	+234′,15	13° 1′	— 99′,0	— 95′,7	—3′,3
Morteau	—309′,25	+206′,95	13° 3′	— 97′,0	— 94′,2	—2′,8
St. Hippolyte .	—321′,75	+222′,55	13° 0′	—100′,0	— 97′,0	—3′,0

Stations.	(Δ long.)	(Δ lat.)	D_{96}	ΔD (obs.)	ΔD (calc.)	ΔD (obs.-calc.)
			6. — Gironde.			
Arcachon	+157′,55	+ 62′,45	15°55′	+ 75′,0	+ 79′,7	— 4′,7
Bazas	+100′,75	+ 48′,95	15°30′	+ 50′,0	+ 51′,8	— 1′,8
Blaye*	+126′,55	+ 91′,15	15°47′	+ 67′,0	+ 70′,5	— 3′,5
Bordeaux	+118′,85	+ 73′,35	15°46′	+ 66′,0	+ 64′,1	+ 1′,9
Langon	+103′,15	+ 56′,75	15°31′	+ 51′,0	+ 54′,3	— 3′,3
Lesparre	+144′,55	+101′,35	15°57′	+ 77′,0	+ 80′,5	— 3′,5
Libourne	+101′,55	+ 77′,75	15°35′	+ 55′,0	+ 57′,2	— 2′,2
La Réole	+ 90′,15	+ 58′,75	15°26′	+ 46′,0	+ 48′,9	— 2′,9
			7. — Loir-et-Cher.			
Blois (1892)	+ 8′,35	+238′,29	15°20′	+ 40′,0	+ 40′,7	— 0′,7
La Motte-Beuvron	— 33′,55	+238′,65	14°50′	+ 10′,0	+ 22′,4	—12′,4
Romorantin	— 16′,55	+224′,45	15° 8′	+ 28′,0	+ 27′,8	+ 0′,2
Vendôme	+ 23′,45	+250′,55	15°30′	+ 50′,0	+ 49′,1	+ 0′,9
			8. — Lot-et-Garonne.			
Agen (1884)	+ 51′,55	+ 35′,15	15° 8′	+ 28′,0	+ 27′,9	+ 0′,1
Agen (1895)	id.	id.	15° 9′	+ 29′,0	+ 27′,9	+ 1′,1
Marmande*	+ 77′,0	+ 53′,65	15°20′	+ 40′,0	+ 42′,2	— 2′,2
Nérac	+ 67′,05	+ 31′,25	15°19′	+ 39′,0	+ 34′,0	+ 5′,0
Villeneuve-sur-Lot	+ 45′,75	+ 47′,15	15° 4′	+ 24′,0	+ 27′,4	— 3′,4
			9. — Lozère.			
Marvejols	—109′,85	+ 55′,75	14° 3′	— 37′,0	— 36′,3	— 0′,7
Mende	—121′,75	+ 54′,15	13°59′	— 41′,0	— 41′,3	+ 0′,3
Villefort	—148′,05	+ 50′,05	13°42′	— 58′,0	— 52′,5	— 5′,5
			10. — Rhône.			
Lyon	—205′,05	+130′,35	13°39′	— 61′,0	— 63′,5	+ 2′,5
St. Genis-Laval (84)	—199′,65	+124′,95	13°38′	— 62′,0	— 62′,1	+ 0′,1
St. Genis-Laval (95)	id.	id.	13°39′	— 61′,0	— 62′,1	+ 1′,1
*Villefranche-sur-Saône***	—196′,35	+142′,05	13°48′	— 52′,0	— 58′,1	+ 6′,1

Stations.	(Δ long.)	(Δ lat.)	D_{96}	ΔD (obs.)	ΔD (calc.)	ΔD (obs.–calc.)
11. — Haute Saône.						
Aillevilliers...	—293′,55	+258′,15	13°17′	— 83′,0	— 82′,3	— 0′,7
Cemboing ('84)	—263′,95	+252′,55	13°26′	— 74′,0	— 71′,3	—2′,7 }
Cemboing ('91)	id.	id.	13°25′	— 75′,0	— 71′,3	—3′,7 } —2′,4
Cemboing ('95)	id.	id.	13°28′	— 72′,0	— 71′,3	—0′,7 }
Gray........	—247′,55	+229′,95	13°29′	— 71′,0	— 67′,5	— 3′,5
Jussey.......	—266′,45	+253′,85	13°27′	— 73′,0	— 74′,2	+ 1′,2
Lure........	—301′,85	+243′,95	13°16′	— 84′,0	— 87′,1	+ 3′,1
Luxeuil......	—294′,45	+252′,05	13°19′	— 81′,0	— 83′,3	+ 2′,3
Mélincourt ...	—280′,55	+256′,55	13°21′	— 79′,0	— 77′,4	— 1′,6
Montbozon...	—287′,15	+231′.65	13°14′	— 86′,0	— 82′,9	— 3′,1
Noroy-l.-Jussey	—262′,85	+252′,35	13°25′	— 75′,0	— 70′,9	— 4′,1
Port d'Atelier.	—274′,75	+249′,25	13°25′	— 75′,0	— 75′,9	+ 0′,9
Ronchamp.....	—310′,35	+245′,55	13° 7′	— 93′,0	— 90′,3	— 2′,7
Rosières-sur-Mance.....	—261′,65	+253′,65	13°29′	— 71′,0	— 70′,4	— 0′,6
Ste. Marie-en-Chanois....	—303′,55	+253′,25	13° 3′	— 97′,0	— 85′,8	—11′,2
Vesoul.......	—281′,45	+240′,65	13°17′	— 83′,0	— 79′,6	— 3′,4
12. — Saône-et-Loire.						
Autun.......	—170′,05	+200′,85	14° 2′	— 38′,0	— 40′,1	+ 2′,1
Châlon-sur-Saône.....	—203′,75	+190′,65	13°45′	— 55′,0	— 55′,1	+ 0′,1
Charolles.....	—169′,85	+169′,25	13°47′	— 53′,0	— 44′,2	— 8′,8
Louhans.....	—225′,45	+181′,05	13°34′	— 66′,0	— 64′,9	— 1′,1
Mâcon.......	—201′,95	—162′,85	13°40′	— 60′,0	— 57′,9	— 2′,1
Tournus.....	—206′,65	+177′,15	13°45′	— 55′,0	— 57′,8	+ 2′,8
13. — Haute Savoie.						
Annecy......	—279′,35	+137′,15	13° 5′	— 95′,0	— 91′,5	— 3′,5
Bonneville....	—297′,85	+148′,05	13° 2′	— 98′,0	— 97′,0	— 1′,0
Chamonix....	—325′,15	+138′,65	12°49′	—111′,0	—107′,5	— 3′,5
Evian-les-Bains.....	—307′,45	+166′,95	12°54′	—106′,0	— 98′,5	— 7′,5
St. Julien....	—277′,85	+151′,85	13°10′	— 90′,0	— 89′,0	— 1′,0

Stations.	(Δ long.)	(Δ lat.)	D_{96}	ΔD (obs.)	ΔD (calc.)	ΔD (obs.—calc.)
			14. — Var.			
Les Arcs	—301′,45	— 9′,25	12°37′	—123′,0	—119′,8	— 3′,2
Brignoles	—276′,25	— 12′,25	12°46′	—114′,0	—111′,0	— 3′,0
Draguignan	—299′,35	— 4′,95	12°34′	—126′,0	—118′,4	— 7′,1
Toulon	—269′,55	— 29′,75	12°52′	—108′,0	—111′,1	+ 3′,1
			15. — Vaucluse.			
Avignon	—200′,75	+ 20′,65	13°25′	— 75′,0	— 77′,5	+ 2′,5
Carpentras	—216′,25	+ 26′,15	13°18′	— 82′,0	— 82′,7	+ 0′,7
Orange*	—201′,85	+ 31′,65	13°24′	— 76′,0	— 76′,3	+ 0′,3
Ste. Colombe	—225′,95	+ 30′,55	13°18′	— 82′,0	— 85′,8	+ 3′,8
Mt. Ventoux	—228′,25	+ 33′,75	13°17′	— 83′,0	— 86′,2	+ 3′,2
			16. — Vienne.			
Chatellerault*	+ 54′,05	+192′,45	15°34′	+ 54′,0	+ 54′,9	— 0′,9
Loudun	+ 82′,55	+204′,45	15°47′	+ 67′,0	+ 68′,9	— 1′,9
Montmorillon	+ 35′,35	+168′,25	15°29′	+ 49′,0	+ 42′,4	+ 6′,6
Poitiers (1884)	+ 68′,55	+177′,55	15°39′	+ 59′,0	+ 58′,6	+ 0′,4
Poitiers (1893)	id.	id.	15°36′	+ 56′,0	+ 58′,6	— 2′,6
			17. — Yonne.			
Auxerre	—127′,35	+250′,25	14°30′	— 10′,0	— 16′,2	+ 6′,2
Avallon	—147′,35	+233′,35	14°17′	— 23′,0	— 26′,6	+ 3′,6
Joigny	—116′,25	+261′,45	14°33′	— 7′,0	— 10′,0	+ 3′,0
Nuits-s.-Ravières	—164′,95	+247′,05	14° 6′	— 34′,0	— 32′,1	— 1′,9
Sens	—108′,15	+274′,95	14°37′	— 3′,0	— 4′,9	+ 1′,9
Tonnerre	—150′,95	+254′,45	14°12′	— 28′,0	— 25′,5	— 2′,5
Villeneuve-l'Archevêque*	—125′,75	+277′,45	14°30′	— 10′,0	— 12′,9	+ 2′,9

Les autres départements présentent des proportions variables de stations régulières et de stations anomales. Si, aux localités visitées par M. Moureaux, on joint celles de la région toulousaine dans lesquelles j'ai fait des mesures de déclinaison, on trouve plus de 300 stations donnant

des différences ΔD (obs.) — ΔD (calc.) inférieures à 3′,5 en valeur absolue, ces stations étant situées dans toutes les régions de la France y compris la Corse. Il semble que la formule (1) fournisse une loi de distribution de la déclinaison fort acceptable; bien que cet élément soit très fortement affecté par les causes locales, même dans des régions où les couches superficielles du sol ne sont pas du tout magnétiques, on ne peut nier qu'il n'obéisse à une loi de distribution régulière comme la composante horizontale.

§ 3. Dans la recherche de la loi de distribution de l'inclinaison, j'ai procédé exactement de la même façon que pour la composante horizontale. Des tâtonnements réguliers m'ont permis de passer de la formule linéaire [1])

$$\Delta I = 0{,}129\,(\Delta\text{ long.}) + 0{,}936\,(\Delta\text{ lat.}),$$

valable dans la région toulousaine, à la formule plus exacte

$$(3)\quad \Delta I = 0{,}13\,(\Delta\text{ long.}) + 0{,}88\,(\Delta\text{ lat.}) - 0{,}000025\,(\Delta\text{ long.})^2 - \\ - 0{,}000050\,(\Delta\text{ long.})(\Delta\text{ lat.}) - 0{,}000200\,(\Delta\text{ lat.})^2,$$

applicable dans toute la France. Les ΔI (obs.) sont alors donnés par la formule (4)

$$(4)\qquad \Delta I\text{ (obs.)} = I_{x,96} - 61^\circ\,4',$$

$I_{x,96}$ étant l'inclinaison de la station X au 1er janvier 1896 donnée par M. Moureaux et 61° 4′ l'inclinaison de l'Observatoire de Toulouse à la même époque d'après le même auteur. Tant que la différence ΔI (obs.) — ΔI (calc.) ne dépasse pas, en valeur obsolue, 4′ on peut considérer la station comme régulière au point de vue de l'inclinaison; au delà, il y a anomalie.

La formule (3) a permis de choisir dans les 617 localités visitées par M. Moureaux et la centaine de stations toulousaines visitées par moi 462 localités régulières; on a pu alors écrire 462 équations à 6 inconnues de la forme

$$(5)\qquad \Delta I\text{(obs.)} = x + y\,(\Delta\text{ long.}) + z\,(\Delta\text{ lat}) + t\,(\Delta\text{ long.})^2 + \\ + u\,(\Delta\text{ long.})\,(\Delta\text{ lat}) + v\,(\Delta\text{ lat.})^2.$$

---

[1]) E. Mathias, Etudes sur le magnétisme terrestre de la région toulousaine, vol. du *Congrès de Météorologie* de 1900 p. 231.

Si l'on pose :

$$y = 0{,}13 + y' \qquad z = 0{,}88 + z' \qquad t = -0{,}000025 + t'$$
$$u = -0{,}00005 + u' \qquad v = -0{,}0002 + v'$$

et si l'on retranche membre à membre (3) de (5), il vient :

$$(6)\quad x + y'(\Delta \text{ long}) + z'(\Delta \text{ lat.}) + t'(\Delta \text{ long.})^2 + u'(\Delta \text{ long.})(\Delta \text{ lat.}) + v'(\Delta \text{ lat.})^2 = \Delta I(\text{obs.}) - \Delta I(\text{calc.})$$

Les 462 équations à 6 inconnues x, y', z', t', u', v' du type (6) ont été résolues au moyen de la méthode des moindres carrés par le service des calculateurs de l'observatoire de Toulouse. Je tiens à exprimer à M. B. BAILLAUD, directeur de l'observatoire, sous la haute direction duquel ces pénibles calculs ont été effectués, ma profonde reconnaissance pour les témoignages de sympathie qu'il n'a cessé de me donner au cours de ce travail.

Les 462 équations (6) ont fourni la solution suivante

$$x = -1',2 \quad y' = -0{,}00627 \quad z' = +0{,}01410 \quad t' = -0{,}0000071$$
$$u' = -0{,}0000031 \quad v' = -0{,}0000271.$$

La loi de distribution régulière de l'inclinaison pour la France entière, y compris la Corse, est par suite donnée par la formule

$$(7)\quad \Delta I = -1',2 + 0{,}12373(\Delta \text{ long.}) + 0{,}89410(\Delta \text{ lat.}) - 0{,}000032(\Delta \text{ long.})^2 - 0{,}0000531(\Delta \text{ long.})(\Delta \text{ lat.}) - 0{,}000227(\Delta \text{lat.})^2$$

qui justifie, au delà de toute espérance, la formule provisoire (3).

On remarquera que la formule (7) contient un terme constant — 1',2 dont la signification est aisée à trouver ; *c'est, changée de signe, l'anomalie de la station de référence relative à l'inclinaison.* Dans le cas qui nous occupe, la formule indiquerait que l'inclinaison de Toulouse 61° 4' est trop forte de 1',2 par rapport aux points voisins de Toulouse. Comme on ne peut pas répondre de la minute dans les mesures d'inclinaison, ce résultat signifie simplement que le nombre 61°4' trouvé à Toulouse est trop fort de 1'.2 et que Toulouse est une station régulière en ce qui concerne l'inclinaison.

Le tableau suivant donne la vérification de la formule (7) pour 16 départements entièrement réguliers.

Stations.	(Δ long.)	(Δ lat.)	I_{96}	ΔI (obs.)	ΔI (calc.)	ΔI (obs.—calc.)
			1. — Ain.			
Belley..........	—253′,45	+128′,75	62°21′	+ 77′,0	+ 78′,4	— 1′,4
Bourg..........	—225′,05	+155′,15	62°45′	+101′,0	+104′,4	— 3′,4
Nantua..........	—249′,25	+152′,45	62°40′	+ 96′,0	+ 99′,0	— 3′,0
			2. — Hautes Alpes.			
Briançon........	—310′,45	+ 76′,85	61°28′	+ 24′,0	+ 26′,0	— 2′,0
Embrun.........	—301′,95	+ 56′,85	61°14′	+ 10′,0	+ 9′,5	+ 0′,5
Gap............	—277′,75	+ 56′,75	61°18′	+ 14′,0	+ 12′,8	+ 1′,2
			3. — Ardèche.			
Privas..........	—188′,85	+ 67′,25	61°36′	+ 32′,0	+ 34′,0	— 2′,0
			4. — Aveyron.			
Capdenac-Gare...	— 36′,95	+ 57′,65	61°48′	+ 44′,0	+ 45′,0	— 1′,0
Millau..........	— 97′,75	+ 29′,15	61°17′	+ 13′,0	+ 12′,4	+ 0′,6
Rodez..........	— 67′,55	+ 45′,15	61°36′	+ 32′,0	+ 30′,4	+ 1′,6
St. Affrique......	— 86′,35	+ 20′,45	61°10′	+ 6′,0	+ 6′,2	— 0′,2
Villefranche-de-R.	— 34′,75	+ 44′,85	61°38′	+ 34′,0	+ 34′,2	— 0′,2
			5. — Corrèze.			
Brives..........	— 4′,15	+ 92′,15	62°25′	+ 81′,0	+ 78′,7	+ 2′,3
Tulle...........	— 17′,95	+ 98′,85	63°24′	+ 80′,0	+ 82′,8	— 2′,8
Ussel...........	— 51′,05	+115′,65	12°37′	+ 93′,0	+ 93′,1	— 0′,1
			6. — Creuse.			
Aubusson.......	— 42′,35	+141′,45	63° 3′	+119′,0	+115′,8	+ 3′,2
Boussac.........	— 45′,75	+164′,35	63°17′	+133′,0	+134′,3	— 1′,3
Guéret..........	— 25′,05	+153′,15	63°13′	+129′,0	+125′,1	+ 3′,9
			7. — Dordogne.			
Belvès..........	+ 26′,45	+ 69′,85	62°10′	+ 66′,0	+ 63′,3	+ 2′,7
Bergerac........	+ 57′,65	+ 74′,85	62°18′	+ 74′,0	+ 71′,3	+ 2′,7

Stations.	(Δ long.)	(Δ lat.)	I_{96}	ΔI (obs.)	ΔI (calc.)	ΔI (obs.—calc.)
Niversac	+ 39′,65	+ 91′,75	62°28′	+ 84′,0	+ 83′,6	+ 0′,4
Nontron	+ 48′,05	+115′,05	62°52′	+108′,0	+104′,3	+ 3′,7
Périgueux	+ 45′,05	+ 95′,25	62°34′	+ 90′,0	+ 87′,2	+ 2′,8
Ribérac	+ 83′,45	+ 98′,05	62°39′	+ 95′,0	+ 94′,0	+ 1′,0
8. — Gard.						
Alais	—157′,75	+ 30′,45	61° 9′	+ 5′,0	+ 5′,7	— 0′,7
Nîmes	—175′,95	+ 13′,35	60°50′	— 14′,0	— 11′,9	— 2′,1
Uzès	—177′,25	+ 24′,05	61° 3′	— 1′,0	— 2′,5	+ 1′,5
Le Vigan	—128′,75	+ 22′,75	61° 7′	+ 3′,0	+ 2′,7	+ 0′,3
9. — Isère.						
Grenoble	—256′,45	+ 93′,85	61°50′	+ 46′,0	+ 48′,1	— 2′,1
St. Marcellin	—231′,65	+ 92′,65	61°54′	+ 50′,0	+ 50′,3	— 0′,4
la Tour-du-Pin	—239′,85	+117′,05	62°14′	+ 70′,0	+ 70′,3	— 0′,3
Vienne	—204′,65	+114′,95	62°18′	+ 74′,0	+ 73′,2	+ 0′,8
10. — Loir-et-Cher.						
Blois (1891)	+ 8′,35	+238′,25	64°20′	+196′,0	+199′,0	— 3′,8
La Motte-Beuvron	— 33′,55	+238′,65	64°20′	+196′,0	+195′,5	+ 0′,5
Romorantin	— 16′,55	+224′,45	64°10′	+186′,0	+186′,1	— 0′,1
Vendôme	+ 23′,45	+250′,55	64°33′	+209′,0	+211′,1	— 2′,1
11. — Haute-Loire.						
Langeac	—122′,25	+ 89′,75	62° 4′	+ 60′,0	+ 62′,2	— 2′,2
Le Puy	—146′,25	+ 85′,65	61°57′	+ 53′,0	+ 55′,6	— 2′,6
12. — Mayenne.						
Château-Gontier	+128′,65	+253′,15	64°49′	+225′,0	+224′,2	+ 0′,8
Laval (1888)	+132′,85	+267′,65	65° 1′	+237′,0	+235′,8	+ 1′,2
Laval (1889)	+133′,75	+268′,35	65° 3′	+239′,0	+236′,5	+ 2′,5
Mayenne	+123′,75	+281′,35	65° 8′	+244′,0	+245′,4	— 1′,4

Stations	(Δ long.)	(Δ lat.)	I_{96}	ΔI (obs.)	ΔI (calc.)	ΔI (obs.–calc.)
			13. — Sarthe.			
la Flèche	+ 92′,35	+244′,45	64°38′	+214′,0	+213′,8	+ 0′,2
Mamers.........	+ 66′,05	+284′,15	65° 4′	+240′,0	+241′,6	— 1′,6
le Mans (1888) ..	+ 76′,55	+262′,45	64°47′	+223′,0	+226′,0	— 3′,0
Sablé..........	+108′,75	+254′,05	64°48′	+224′,0	+222′,9	+ 1′,1
St. Calais	+ 43′,55	+258′,85	64°45′	+221′,0	+219′,9	+ 1′,1
			14. — Tarn.			
Albi	— 41′,05	+ 18′,05	61°16′	+ 12′,0	+ 9′,8	+ 2′,2
Castres	— 46′,35	— 0′,45	60°56′	— 8′,0	— 7′,4	— 0′,6
Gaillac	— 26′,85	+ 17′,35	61°17′	+ 13′,0	+ 10′,9	+ 2′,1
Lavaur	— 21′,45	+ 5′,15	61° 7′	+ 3′,0	+ 0′,8	+ 2′,1
			15. — Tarn-et-Garonne.			
Castelsarrasin	+ 20′,65	+ 25′,95	61°30′	+ 26′,0	+ 24′,4	+ 1′,6
Moissac.........	+ 22′,95	+ 29′,80	61°29′	+ 25′,0	+ 28′,0	— 3′,0
Montauban (1885)	+ 6′,65	+ 24′,05	61°28′	+ 24′,0	+ 21′,0	+ 3′,0
Montauban (1896)	+ 4′,25	+ 23′,75	61°26′	+ 22′,0	+ 20′,4	+ 1′,6
			16. — Haute Vienne.			
Bellac..........	+ 25′,05	+150′,75	63°13′	+134′,0	+131′,3	+ 2′,7
Limoges	+ 10′,35	+132′,45	63° 0′	+116′,0	+114′,5	+ 1′,5
Rochechouart	+ 37′,55	+133′,35	63° 0′	+116′,0	+118′,3	— 2′,3
St.Sulpice-Laurière	— 1′,25	+145′,85	63° 7′	+123′,0	+124′,2	— 1′,2
St. Yrieix	+ 14′,95	+114′,05	62°47′	+103′,0	+ 99′,6	+ 3′,4

Le tableau suivant donne la vérification de la formule (7) dans le cas de 17 départements *presque réguliers*, c'est-à-dire qui ne présentent chacun qu'une seule anomalie sur une moyenne de 5 à 6 stations par département.

Stations.	(Δ long.)	(Δ lat.)	I_{96}	ΔI (obs.)	ΔI (calc.)	ΔI (obs.–calc.)
			1. — Ariège.			
Ax-les-Thermes...	— 23′,05	— 53′,65	60°12′	— 52′,0	— 52′,7	+ 0′,7
Foix..........	— 8′,95	— 39′,25	60°30′	— 34′,0	— 37′,7	+ 3′,7
Pamiers.........	— 10′,05	— 29′,65	60°42′	— 22′,0	— 29′,2	+ 7′,2
St. Girons.......	+ 19′,45	— 37′,55	60°34′	— 30′,0	— 32′,7	+ 2′,7
Saverdun........	— 7′,05	— 22′,35	60°44′	— 20′,0	— 22′,2	+ 2′,7
			2. — Aude.			
Carcassonne......	— 54′,25	— 23′,85	60°38′	— 26′,0	— 29′,5	+ 3′,5
Castelnaudary....	— 29′,35	— 17′,85	60°44′	— 20′,0	— 20′,9	+ 0′,9
Limoux.........	— 45′,65	— 33′,75	60°29′	— 35′,0	— 37′,4	+ 2′,4
Narbonne.......	— 93′,05	— 25′,25	60°29′	— 35′,0	— 35′,8	+ 0′,8
la Nouvelle......	— 94′,85	+ 35′,55	60°23′	— 41′,0	— 45′,4	+ 4′,4
			3. — Territoire de Belfort.			
Belfort (1884)....	—324′,05	+242′,05	63°40′	+156′,0	+162′,6	— 6′,6
Belfort (1891)....	id.	id.	63°43′	+159′,0	+162′,6	— 3′,6
Delle...........	—332′,75	+234′,05	63°36′	+152′,0	+155′,0	— 3′,0
			4. — Bouches-du-Rhône.			
Aix............	—238′,75	— 4′,85	60°26′	— 38′,0	— 37′,0	— 1′,0
Arles..........	—189′,75	+ 3′,55	60°41′	— 23′,0	— 22′,5	— 0′,5
Aubagne........	—246′,35	— 18′,75	60°13′	— 51′,0	— 50′,7	— 0′,3
Marseille........	—236′,15	— 18′,35	60° 8′	— 56′,0	— 48′,9	— 7′,1
			5. — Charente.			
Angoulême (1889).	+ 77′,85	+121′,65	63° 3′	+119′,0	+113′,1	+ 5′,9
Angoulême (1895).	id.	id.	63° 1′	+117′,0	+113′,1	+ 3′,9
Barbézieux......	+ 96′,75	+111′,45	62°53′	+109′,0	+106′,7	+ 2′,3
Cognac.........	+107′,05	+124′,05	63° 5′	+121′,0	+118′,4	+ 2′,6
Ruffec..........	+ 75′,95	+145′,45	63°18′	+134′,0	+132′,7	+ 1′,3

Stations.	(Δ long.)	(Δ lat.)	I_{96}	Δ*I* (obs.)	Δ*I* (calc.)	Δ*I* (obs.—calc.)
			6. — Côtes-du-Nord.			
Châtelaudren.....	+266′,35	+295′,05	65°34′	+270′,0	+269′,8	+ 0′,2
Dinan..........	+211′,25	+290′,95	65°24′	+260′,0	+261′,2	— 1′,2
Guingamp	+275′,95	+296′,35	65°37′	+273′,0	+272′,2	+ 0′,8
Lamballe........	+237′,65	+290′,85	65°24′	+260′,0	+263′,6	— 3′,6
Lannion	+294′,45	+306′,95	65°41′	+277′,0	+280′,3	— 3′,3
Loudéac (1893)...	+253′,05	+274′,25	65°16′	+252′,0	+252′,5	— 0′,5
St. Brieuc (1889).	+254′,15	+294′,25	65°22′	+258′,0	+267′,7	— 9′,7
			7. — Drôme.			
Die.............	—235′,15	+ 68′,55	61°30′	+ 26′,0	+ 29′,0	— 3′,0
Dieulefit........	—216′,55	+ 54′,45	61°22′	+ 18′,0	+ 19′,1	— 1′,1
Livron*.........	—202′,55	+ 69′,95	61°36′	+ 32′,0	+ 34′,6	— 2′,6
Montélimar......	—197′,75	+ 56′,65	61°22′	+ 18′,0	+ 23′,6	— 5′,6
St. Rambert d'Alb.	—201′,55	+101′,15	62° 4′	+ 60′,0	+ 61′,8	— 1′,8
Valence.........	—205′,65	+ 78′,65	61°44′	+ 40′,0	+ 41′,8	— 1′,8
			8. — Hérault.			
Agde*..........	—120′,75	— 17′,45	60°33′	— 31′,0	— 32′,4	+ 1′,4
Béziers	—105′,75	— 16′,75	60°31′	— 33′,0	— 29′,7	— 3′,3
Cette...........	—133′,75	— 12′,15	60°32′	— 32′,0	— 29′,3	— 2′,7
Lodéve	—111′,95	+ 7′.45	60°58′	— 6′,0	— 8′,8	+ 2′,8
Montpellier......	—126′,65	— 0′,65	60°42′	— 22′,0	— 18′,0	— 4′,0
St. Pons	— 79′,05	— 7′,65	60°43′	— 21′,0	— 18′,0	— 3′,0
			9. — Indre.			
Argenton........	— 4′,15	+178′,85	63°37′	+153′,0	+150′,9	+ 2′,1
le Blanc	+ 23′,45	+181′,45	63°41′	+157′,0	+156′,2	+ 0′,8
Châteauroux.....	— 14′,55	+191′,55	63°44′	+160′,0	+160′,1	— 0′,1
la Châtre (1892) .	— 31′,75	+178′,65	63°13′	+129′,0	+147′,6	—18′,6
la Châtre (1893) .	— 32′,05	+178′,55	63°19′	+135′,0	+147′,5	—12′,5
Issoudun........	— 30′,95	+200′,55	63°49′	+165′,0	+165′,5	— 0′,5
Mers...........	— 25′,05	+183′,25	63°35′	+151′,0	+152′,1	— 1′,1

Stations.	(Δ long.)	(Δ lat.)	I_{96}	ΔI (obs.)	ΔI (calc.)	ΔI (obs.—calc.)
			10. — Indre-et-Loire.			
Amboise........	+ 28′,75	+228′,65	64°17′	+193′,0	+194′,6	— 1′,6
Chinon	+ 73′,35	+213′,15	64° 8′	+184′,0	+187′,1	— 3′,1
Loches.........	+ 27′,65	+211′,55	64° 5′	+181′,0	+180′,9	+ 0′,1
Montlouis*......	+ 39′,35	+227′,15	64°18′	+194′,0	+194′,5	— 0′,5
Tours..........	+ 47′,45	+228′,05	64°12′	+188′,0	+196′,1	— 8′,1
			11. — Lot.			
Cahors..........	+ 0′,95	+ 49′,75	61°51′	+ 47′,0	+ 42′,8	+ 4′,2
Figeac..........	— 35′,45	+ 59′,65	61°53′	+ 49′,0	+ 47′,0	+ 2′,0
Gourdon........	+ 4′,95	+ 67′,55	62° 3′	+ 59′,0	+ 58′,8	+ 0′,2
			12. — Lot-et-Garonne.			
Agen (1884).....	+ 51′,55	+ 35′,15	61°43′	+ 39′,0	+ 36′,2	+ 2′,8
Agen (1895).....	id.	id.	61°42′	+ 38′,0	+ 36′,2	+ 1′,8
Marmande.......	+ 77′, 0	+ 53′,65	62° 0′	+ 56′,0	+ 55′,2	+ 0′,8
Nérac..........	+ 67′,05	+ 31′,25	61°45′	+ 41′,0	+ 34′,6	+ 5′,4
Villeneuve-sur-Lot	+ 45′,75	+ 47′,15	61°49′	+ 45′,0	+ 45′,9	— 0′,9
			13. — Lozère.			
Marvejols.......	—109′,85	+ 55′,75	61°34′	+ 30′,0	+ 34′,3	— 4′,3
Mende..........	—121′,75	+ 54′,15	61°36′	+ 32′,0	+ 31′,4	+ 0′,6
Villefort........	—148′,05	+ 50′,05	61°26′	+ 22′,0	+ 24′,4	— 2′,4
			14. — Orne.			
Alençon.........	+ 81′,15	+289′,65	65°10′	+246′,0	+247′,3	— 1′,3
Argentan........	+ 88′,45	+308′,65	65°24′	+260′,0	+262′,4	— 2′,4
Domfront.......	+127′,95	+298′,45	65°19′	+255′,0	+258′,7	— 3′,7
Laigle..........	+ 50′,85	+309′,65	65°21′	+257′,0	+258′,3	— 1′,3
Mortagne...	+ 54′,85	+293′,65	65° 5′	+241′,0	+247′,6	— 6′,6
			15. — Rhône.			
Lyon..........	—205′,05	+130′,35	62°29′	+ 85′,0	+ 86′,2	— 1′,2

Stations.	(Δ long.)	(Δ lat.)	I_{96}	Δ*I* (obs.)	Δ*I* (calc.)	Δ*I* (obs.—calc.)
St. Genis-Laval(84)	—199′,65	+124′,95	62°20′	+ 76′,0	+ 82′,3	— 6′,3
St. Genis-Laval(95)	id.	id.	62°22′	+ 78′,0	+ 82′.3	— 4′,3
Villefranche-sur-Saône**......	—196′,35	+142′,05	62°39′	+ 95′,0	+ 97′,2	— 2′,2
			16. — Var.			
les Arcs	—301′,45	— 9′,25	60°17′	— 47′,0	— 49′,8	+ 2′,8
Brignoles........	—276′,25	— 12′,25	60°18′	— 46′,0	— 49′,0	+ 3′,0
Draguignan......	—299′,35	— 4′,95	60°19′	— 45′,0	— 45′,6	+ 0′,6
Toulon..........	—269′,55	— 29′,75	59°54′	— 70′,0	— 64′,1	— 5′,9
			17. — Vienne.			
Chatellerault*....	+ 54′,05	+192′,45	63°52′	+168′,0	+168′,5	— 0′,5
Loudun.........	+ 82′,55	+204′,45	64° 7′	+183′,0	+181′,2	+ 1′,8
Montmorillon	+ 35′,35	+168′,25	63°35′	+151′,0	+146′,8	+ 4′,2
Poitiers (1884)...	+ 68′,55	+177′,55	63°40′	+156′,0	+158′,1	— 2′,1
Poitiers (1893)...	id.	id.	63°43′	+159′,0	+158′,1	+ 0′,9

Les tableaux qui précèdent, tant ceux de la déclinaison que de l'inclinaison, confirment les conclusions générales de mon mémoire sur la composante horizontale. Si l'on tient compte des corrections légères apportées aux coefficients de la formule de la composante horizontale, corrections obtenues par les moindres carrés en utilisant 426 stations régulières appartenant à toutes les régions de la France continentale et qui donnent la formule

$$\Delta H(\text{calc.}) = -\ 1{,}154\ (\Delta\ \text{long.}) - 7{,}32\ (\Delta\ \text{lat.}),$$

on trouve que deux départements seulement [1]), l'*Ain* et les *Hautes-Alpes*, sont entièrement réguliers pour tous les éléments; partout ailleurs, et particulièrement dans les départements où les stations sont nombreuses, on trouve toujours des irrégularités.

Le groupe signalé antérieurement du *Loir-et-Cher*, de la *Mayenne* et

[1]) L'*Ardèche* à part, qui n'est représenté que par une seule station Privas.

de la *Sarthe* est entièrement régulier pour la composante horizontale et pour l'inclinaison, c'est-à-dire que le vecteur magnétique y a partout sa valeur normale; les anomalies portent exclusivement sur la déclinaison. Il en est de même de l'*Isère*. Cela permet de supposer qu'en pareil cas les irrégularités de la déclinaison sont liées à la structure du terrain beaucoup plus qu'à la nature des roches souterraines, et la structure des couches terrestres entre en jeu si l'on suppose qu'une partie du champ magnétique terrestre est due à des courants telluriques circulant au voisinage de la surface du sol; il est alors aisé de rendre compte de la parfaite régularité du vecteur magnétique contrastant avec des anomalies de la déclinaison.

Toulouse.

UEBER EINE NEUE METHODE ZUR DARSTELLUNG VON LÖSUNGSWÄRMEN

VON

H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM.

Gelegentlich meiner Arbeit über die Hydrate des Chlorcalciums [1]), habe ich auch versucht die thermochemischen Bestimmungen THOMSENS über die Lösungswärme von Salzen — sowohl anhydrische als hydratische — in Wasser, zusammen zu fassen, wodurch ich zu Auffassungen kam, die in vielen Hinsichten von den seinigen abwichen und die überdies die zerstreuten Data viel mehr unter allgemeinen Gesichtspunkten vereinigten, indem ich die vermutliche Aenderung der Lösungswärme beim Fortschreiten zu den gröszt möglichen Konzentrationen in Betracht zog und daraus auch auf graphischem Wege die theoretische Lösungswärme ableitete.

Die Ubersichtlichkeit des gesammten Gebietes kann nun noch viel vergröszert werden, wenn man noch in zweierlei Hinsicht eine andere Darstellungsweise wählt.

Die erste Aenderung besteht darin, dass die Konzentration der Lösungen nicht wie bisher durch die Anzahl Mol. Wasser auf 1 Mol. der gelösten Substanz ausgedruckt wird, sondern dass die Summe der Anzahl Molekeln Salz + Wasser gleich eins (oder 100) gesetzt wird. Hierdurch wird der Vorteil erreicht, dass die Kurven, welche die Lösungswärmen darstellen, nicht mehr bis ins Unendliche fortlaufen, sondern eine beschränkte und dadurch besser übersichtliche Ausdehnung bekommen.

Die zweite Aenderung besteht darin, dass wir als Ausgangspunkt für

---

[1]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 8, 111, u. f. (1889).

die Darstellung der Lösungswärmen die Mischungswärmen der beiden Komponenten im flüssigen Zustande wählen. Sind diese einmal in allen Verhältnissen bekannt, so lassen sich daraus für anhydrische sowohl als fur hydratische Salze, durch Hinzufügung der Schmelzwärmen, die Lösungswärmen ableiten. So stellt es sich hieraus, dass die Gestalt der Kurve der Mischungswärmen eigentlich alle die Erscheinungen bei den Lösungswärmen in erster Linie beherrscht.

Dasselbe gilt nicht allein für Salze und Wasser, aber ganz allgemein für alle binären Systeme, sodass wir auch im folgenden sowohl Elektrolyte und Wasser als Systeme von Nicht-Elektrolyten in Betracht ziehen wollen.

I. DIE KURVEN DER MISCHUNGSWÄRMEN.

Nicht-Elektrolyte. Ueber die Mischungswärmen mehrerer Flüssigkeitspaaren, die keine Elektrolyte sind, liegen mehrere Untersuchungen von Favre, Bussy und Buignet, Dupré, Winkelmann und Guthrie vor. Stellt man diese graphisch dar, sodass die Konzentration in der oben angegebenen Weise ausgedruckt wird, so bekommt man dreierlei Kurventypen, die in folgenden Figuren verzeichnet sind.

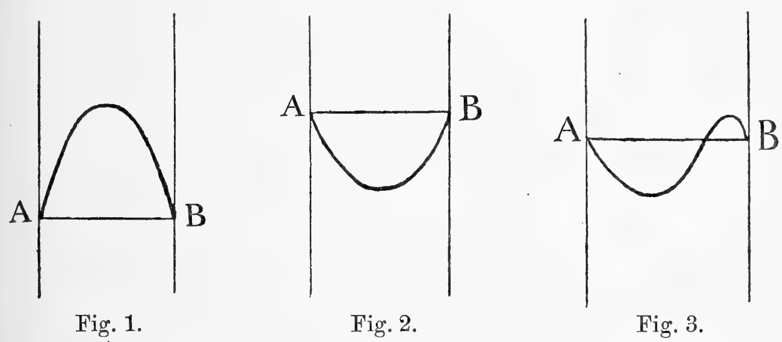


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Eine Kurve mit nur positiven Mischungswärmen (fig. 1) wird bei folgenden Paaren angetroffen:

Wasser — Methylalkohol.
„ — Aethylalkohol.
Aether — Chloroform.
„ — Benzol.

Eine Kurve mit nur negativen Mischungswärmen (fig. 2) haben folgende Paare gegeben:

CS_2 — Aethylalkohol.
„ — Chloroform.
„ — Aether.
Aethylalkohol — „

während dieselbe Kurvenart auch noch bei vielen anderen Paaren, wovon nur einzelne Mischungsverhältnisse untersucht sind, wahrscheinlich ist.

Eine Kurve, wie fig. 3, die teilweise negative, teilweise positive Mischungswärmen angiebt, hat sich beim System Chloroform (A) und Alkohol (B) gefunden.

Bei den Paaren des ersten Typus tritt bei der Mischung Kontraktion ein und kann daraus, wenigstens qualitativ, die positive Wärme erklärt werden. Bei den Paaren des zweiten Typus tritt aber nur bei den beiden ersten Ausdehnung auf, wodurch die Wärmeabsorbtion erklärt werden konnte. Beim Beispiel des dritten Typus findet stets Kontraktion statt.

Die meisten der untersuchten Paare enthalten aber wenigstens eine anormale Flüssigkeit, sodass, sogar wenn man Wechselwirkung zwischen den beiden Molekülgattungen ausschliesst, dennoch durch die Verdünnung bei der Mischung Aenderung des Associationszustandes der einen oder der beiden Komponenten auftreten kann, wodurch die Wärmeerscheinung bedingt wird. Nur beim System Aethylalkohol und Wasser wären nach VAN LAAR [1]) unsere Kenntnisse wenigstens qualitativ in Uebereinstimmung mit der Gestalt der Kurve.

Bei den Mischungen normaler Flüssigkeiten scheint stets das Wärmezeichen entgegengesetzt zu demjenigen der Volumänderung.

Ob bei den Mischungen anormaler Stoffe auch noch ein vierter Typus (ein Maximum und zwei Minima) und ein fünfter (zwei Maxima und ein Minimum) möglich sind, müssen weitere Untersuchungen lehren.

Elektrolyte und Wasser. THOMSEN hat einige Mischungswärmen von Säuren mit Wasser bestimmt, oder wenigstens können diese aus der Lösungswärme der festen Säure mittels der Schmelzwärme berechnet

---

[1]) Zeits. f. phys. Chem. 31, 1. (1899).

werden. Nach Umrechnung auf die neue Art Abscissen (Summe der Moleküle = 1) ergiebt sich dann, dass für folgende Säuren die Kurve der Mischungswärmen die Gestalt der Fig. 1 bekommt:

$$HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4, HCOOH.$$

Dagegen geben Essigsäure und wahrscheinlich auch HCN eine Kurve des dritten Typus, wobei die Säure gleich A zu setzen ist, also die Mischung mit wenig Wasser Wärme absorbiert, mit viel Wasser Wärme entwickelt. Bei Essigsäure ist die Warmetönung Null bei 90 Mol. % H_2O.

Bei den Salzen sind die Mischungswärmen von flüssigem Salz und Wasser nicht direkt bestimmbar. Sie könnten aus der Lösungwärme des festen Salzes abgeleitet werden, wenn überdies seine Schmelzwärme für die betreffende Temperatur bekannt wäre, welche meistens viel niedriger als der Schmelzpunkt ist. Ueberdies sind bis jetzt die Lösungswärmen nur für wenig konzentrierte Lösungen bestimmt. Dadurch ist es schwer mit einiger Sicherheit etwas zu sagen über den Typus der Mischungswärmekurven, welche bei Salzen und Wasser auftreten.

Am meisten wahrscheinlich ist es jedoch, dass bei sehr vielen der erste Typus auftritt. Für die mittleren Konzentrationen steht dies bei sehr vielen Salzen fest, wo die Verdünnungswärmen, von den höchsten Konzentrationen anfängend, stets positiv sind. Hierzu gehören die Lösungen von $CaCl_2$, $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $CuCl_2$, $NiCl_2$, $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $CdSO_4$, $MnSO_4$ $CuSO_4$ und einzelnen Acetaten. Bei diesen bleibt die Verdünnungswärme bis zu unendlich viel Wasser positiv. Nehmen wir für A Salz und für B Wasser, so bleibt also die Kurve bis zum Endpunkt bei B sicher positiv. Dasselbe ist der Fall bei den Basen KOH und $NaOH$.

Es giebt eine andere Kategorie, wozu ZnN_2O_6, CuN_2O_6, K_2CO_3, Na_2CO_3, NaI und Na_2SO_4 gehören, wobei die Verdünnungswärme der Lösungen zuerst positiv ist aber bei grossem Wassergehalt negativ wird; jedoch so, dass die Lösungswärme des anhydrischen Salzes immer noch positiv bleibt, dann bleibt die Kurve der Mischungswärmen auch noch ganz sicher bis zum Ende bei B positiv.

Ist in dritter Linie die Verdünnungswärme in den wasserreichen Lösungen negativ und die Lösungswärme des anhydrischen Salzes bei grosser Verdünnung ebenso, wie bei $NaNO_3$ und KNO_3 SrN_2O_6, PbN_2O_6, $NaCl$, dann wird möglicherweise die Mischungswärmekurve

am Ende bei B einen negativen Teil bekommen; nämlich in dem Fall dass und von der Konzentration ab, wobei die Lösungswärme noch stärker negativ wird als die Schmelzwärme des Salzes. Solches scheint bei KNO_3 der Fall zu sein.

Was die Lage der Mischungswärmekurve an der A-Seite betrifft, hierüber kann mit Bestimmtheit nichts gesagt werden, weil keine Untersuchungen über die Warmetönung beim zufügen von wenig Wasser zu flüssigem Salz vorliegen.

Auch aus der Ionisation ist nichts abzuleiten, denn diese ist bei den meisten Salzen exotherm, beim Wasser aber endotherm, und die Untersuchungen von Kramers [1]) machen es wahrscheinlich, dass in hoch konzentrierten Salzlösungen sowohl Salz wie Wasser ionisiert werden [2]). Es ist also nicht unmöglich, dass auch an der A-Seite die Mischungswärmekurve mit einem negativen Stück anfängt.

Wir kommen also zum Schluss, dass die Kurve vielleicht bei sehr vielen Elektrolyten die Gestalt des Typus I hat, daneben aber auch an der H_2O-Seite oder auch an beiden Seiten einen kleinen negativen Teil haben kann, also Typus drei oder vier vergegenwärtigt.

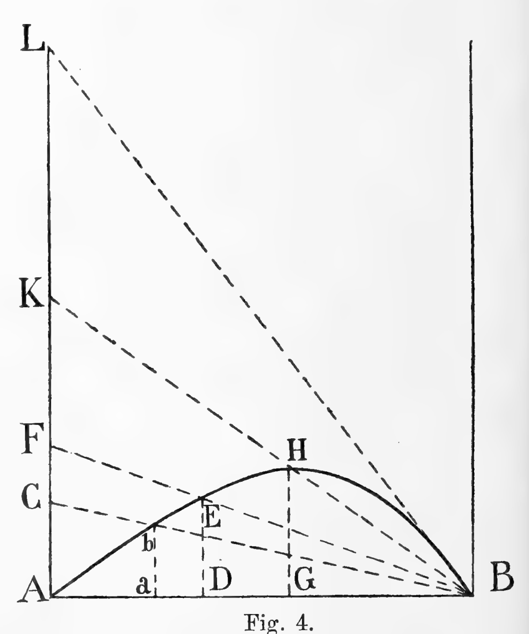


Fig. 4.

Ableitung anderer Wärmewerte aus der Kurve. Speziell bei den Salzlösungen hat man bis jetzt

[1]) Arch. Nêerl. (2), 1, 455.

[2]) Bei der Essigsäure ist die Ionisation auch endotherm. Ausserdem findet hier wohl ein Abbruch von Doppelmolekülen statt bei Vermischung mit Wasser, daher ist die Kurve an der Essigsäure-Seite negativ.

immer sowohl die Lösungswärme des festen Salzes, als die Verdünnungswärme der Lösungen, immer bezogen auf ein Mol. Salz oder auf eine Quantität Lösung, die ein Mol. Salz enthält. Es ist somit nützlich zu sehen, auf welcher Weise man dergleiche Werte aus den Mischungswärmekurven ableiten kann, wobei die Konzentration der Lösungen auf die Summe der Moleküle berechnet ist.

Die Sache liegt ganz einfach, und es genügt dazu eine Kurve des Typus I als Beispiel zu nehmen. In Fig. 4 *z. B.* ist ab die Mischungswärme von aB Mol. Salz und aA Mol. Wasser. Zieht man nun die Gerade Bb bis zur A-Axe durch, so wird AC die Mischungswärme darstellen von $aB \times \frac{AB}{aB} = AB$ Mol. Salz; und wenn AB gleich eins genommen wird, also die Mischungswärme von 1 Mol. Salz. Die Wassermenge auf 1 Mol. Salz ist jetzt $aA \times \frac{AB}{aB} = \frac{aA}{aB}$. Ebenso wird AF die Mischungswärme von 1 Mol. Salz mit $\frac{DA}{DB}$ Mol. Wasser, u. s. w.

Wenn also weitere Verdünnung mit Wasser stets eine positive Wärme geben soll, muss die Kurve der Mischungswärmen rechts von ihrem Maximum bis zu B stets konkav zur Abscissenaxe bleiben. In diesem Fall strebt die Mischungswärme auf 1 Mol. Salz berechnet, bei unend-

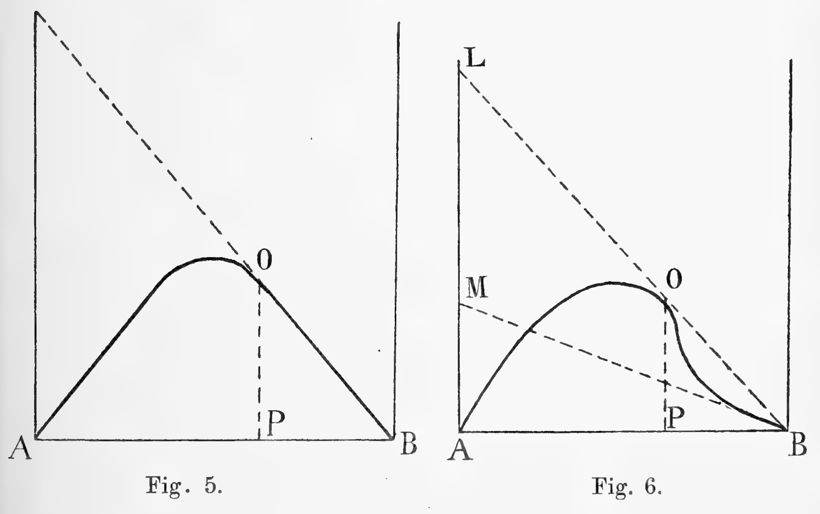


Fig. 5. Fig. 6.

licher Verdünnung, zur Limit AL, welche man bekommt, indem eine Tangente BL aus B an der Kurve gezogen wird.

Wäre der letzte Teil der Kurve eine Gerade wie *OB* fig. 5, so würde von der Konzentration *P* an bereits der Maximalwert, für die Mischungswärme auf 1 Mol. Salz berechnet, erreicht sein und weitere Verdünnung keine thermische Wirkung geben. Wird die Kurve in ihrem letzten Teile konvex (Fig. 6), dann würde die Wärme pro 1 Mol. Salz bis zur konzentration *P* wachsen, wo sie den Wert *AL* erreicht, und von dort ab bis zur unendlichen Verdünnung bis zum Wert *AM* abnehmen.

II. DIE LÖSUNGSWÄRMEN.

Wir wollen jetzt betrachten, in welcher Weise man mittels der Kurve der Mischungswärmen die Lösungswärmen ausdrucken kann.

Dazu betrachten wir zuerst die gewöhnliche Lösungswärme von festem Salz in Wasser, nachher die theoretische Lösungswärme und beschränken uns immer auf den Fall, dass die Kurve der Mischungswärmen Typus I zeigt.

Lösungswärme einer Komponente. Wir wählen zuerst den Fall, dass wir die feste Komponente *A* in die flussige *B* lösen, z. B. anhydrisches Salz in Wasser. Sei nun *AS* (Fig. 7), die Schmelzwärme für 1 Mol. des Salzes bei der betrachteten Temperatur, wofür auch die Kurve gilt. *CE* stellt nun z.B. die (positive) Mischungswärme von *EB* Mol. flüssigen Salzes mit *EA* Mol. Wasser dar. Hiervon muss also die Schmelzwärme von *EB* Mol. Salz abgezogen werden, um die Lösungswärme von *EB* Mol. festen Salzes in *EA* Mol. Wasser zu bekommen. Diese Schmelzwärme wird, als *AB* gleich eins genommen ist: $\frac{EB}{AB} \times AS = DE$ betragen. Desshalb bleibt $CE - DE = CD$ die positive Lösungswärme.

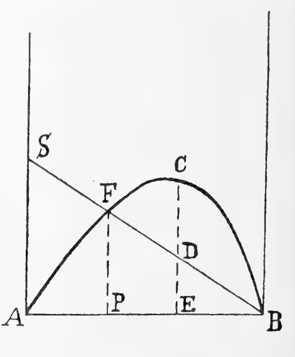


Fig. 7.

Die kurve *ACB* kann also sofort die Lösungswärmen von *x* Mol. Salz in $1 - x$ Mol. Wasser angeben, wenn man die Ordinaten nicht

mehr von AB, sondern von SB aus rechnet. In der Figur schneidet die Axe der Lösungswärmen SB die kurve in F; daher wird die Lösungswärme von Salz in Wasser negativ, wenn die erreichte Konzentration grösser ist, als dem Punkte P entspricht. Dieser Fall tritt allgemein bei hydratbildenden Salzen auf. Bei den anderen ist, so weit bekannt, die Lösungswärme immer negativ; dazu ist also in unserer Darstellung nötig, dass die Kurve in ihrer ganzen Ausdehnung unterhalb der Linie SB liegt.

Wünscht man die Lösungswärme für 1 Mol. Salz zu kennen, so braucht man nach dem vorigen nur eine Linie BC bis zum Schnittpunkt mit der A-Axe zu ziehen, und findet dann die Lösungswärme im Abstande von diesem Punkt bis S.

Ganz ähnlich kann man handeln, wenn es gilt die Lösungswärme von der Komponente B in flüssigem A zu bestimmen.

Dazu müsste auf der B-Axe die Schmelzwärme von B ausgesetzt werden und von dem Endpunkte nach A die neue Axe gezogen, in Bezug worauf die Lösungswärmen aus der Kurve abgelesen werden konnten.

Bei den Systemen Salz und Wasser wären es also die Lösungswärmen von Eis in flüssigem Salz, was wohl in keinem einzigen Fall zu realisiren ist. Bei den leicht schmelzenden Säuren würden dagegen diese Lösungswärmen Bedeutung haben können.

Lösungswärme einer Verbindung. In zweiter Linie wollen wir die Lösungswärme einer festen Verbindung betrachten, z. B. eines Salzhydrats. Seine Zusammensetzung sei durch den Punkt L (Fig. 8) dargestellt und er enthalte $B\ L = c$ Mol. Salz auf $L\ A = 1 - c$ Mol. Wasser.

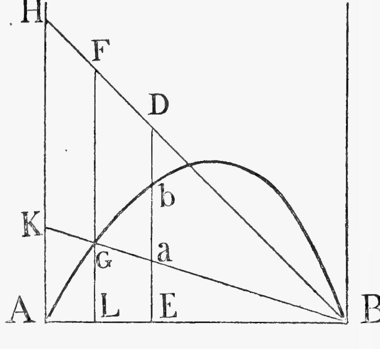


Fig. 8.

Wir wollen jetzt die Lösungswärme in soviel Wasser suchen, dass die entstandene Lösung die Zusammensetzung E habe, enthaltend $BE = x$ Salz und $AE = 1 - x$ Wasser.

Wir errichten jetzt die Vertikallinie LGF und nehmen darauf GF

gleich der Schmelzwärme von 1 Mol. Hydrat, enthaltend c Mol. Salz. Wenn wir die Punkte F und G mit B vereinigen und bis zur A-Axe durchziehen, ist HK gleich der Schmelzwärme von so viel Hydrat als 1 Mol. Salz enthält und Da die Schmelzwärme von einer Quantität Hydrat, die x Mol. Salz enthält.

Letztere enthält also $x \times \frac{1-c}{c}$ Mol. Wasser. Will man hieraus die Lösung E bekommen so muss das geschmolzene Hydrat noch mit so viel Wasser verdünnt werden, dass dessen Totalmenge $1-x$ wird. Diese Verdünnungswärme lässt sich nun wie folgt ableiten. Sie ist die Differenz zwischen der Mischungswärme von x flüssigem Salz mit $1-x$ Wasser, welche gleich $+bE$ ist, und der Mischungswärme von x Salz mit dem bereits im geschmolzenen Hydrat anwesenden Wasser $x \times \frac{1-c}{c}$. Nun ist die Mischungswärme von c Salz mit $1-c$ Wasser gleich $+LG$; daher von x Salz mit $(1-c)\frac{x}{c}$ Wasser gleich $LG \times \frac{x}{c} = aE$.

Die gesuchte Verdünnungswärme ist also $bE - aE = ba$ mit positivem Zeichen. Die Schmelzwärme war $-Da$; daher ist die Lösungswärme von Hydrat in Wasser zu einer Lösung $E: -Da + ba = -Db$.

Aehnliche Konstruktion gilt auch für andere Lösungen; die Lösungswärmen werden also durch diejenigen Teile der Ordinaten, welche zur Konzentration der gebildeten Lösung gehören, dargestellt, welche zwischen der Kurve der Mischungswärme und der Axe HB enthalten sind.

Diese Axe, in Bezug worauf die Lösungswärmen abgemessen werden, erfüllt also in fig. 8 dieselbe Rolle wie die Axe SB in fig. 7. Ihre Lage wird auf ganz analoge Weise bestimmt, wenn man im Auge fasst, dass vom Punkte G der Kurve aus die Ordinate GF die Schmelzwärme des Hydrats angiebt, ebenso wie in fig. 7 vom Punkte A der Kurve aus die Ordinate AS die Schmelzwärme des anhydrischen Salzes angiebt.

Wie ich in meiner Abhandlung über die Chlorcalcium-hydrate zeigte, werden die Axen, auf welche die Lösungswärmen bezogen werden müssen, um so höher liegen, je mehr Wasser das Hydrat enthält; also wird auch jetzt FB in fig. 8 höher liegen als SB in fig. 7, daher wird bei

hydratbildenden Salzen die Lösungswärme des Anhydrids bei grösseren Konzentrationen negativ als diejenige eines Hydrats.

Die Lösungswärmen des Hydrats beziehen sich auf eine solche Menge derselben, dass immer 1 Mol. gebildet wird. Wünscht man die Lösungswärme auszudrücken auf 1 Mol. Hydrat, also c Mol. Salz statt x enthaltend, so muss die Ordinate Db im Verhältniss $\frac{c}{x}$ grösser genommen werden. Man kann dieselbe also auf FG ablesen von F bis zum Punkte, wo die durch b und B gezogene Linie FG schneidet. Ebenso wird der Stück, von HK durch dieselbe Linie abgeschnitten, die Lösungswärme einer Quantität des Hydrats angeben, die 1 Mol. Salz enthält.

Theoretische Lösungswärmen. Auch die theoretischen Lösungswärmen von Anhydrid und Hydrat lassen sich graphisch aus der Mischungswärmekurve ableiten. Sei E fig. 9 die gesättigte Lösung bei der Temperatur wofür die Kurve AbB gilt, und SA die Schmelzwärme des Anhydrids bei dieser Temperatur. Die gewöhnliche Lösungswärme bis zur Sättigung wäre also jetzt $-Db$.

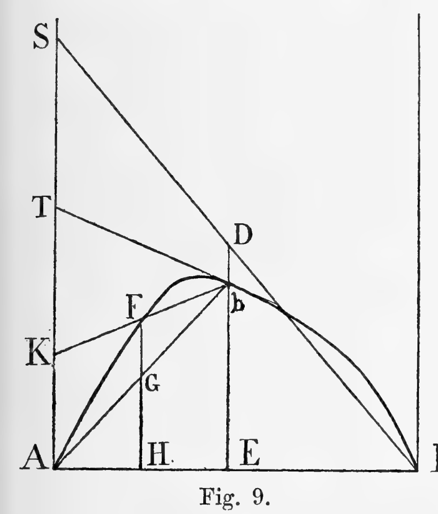


Fig. 9.

Die theoretische Lösungswärme, d. h. diejenige welche auftritt bei der Auflösung in einer unendlich groszen Menge gesättigter Lösung, lässt sich nun am besten ableiten für 1 Mol. Salz. Wir verlegen diese in zwei Teile: 1° die Schmelzwärme eines Mol. Anhydrids $= -SA$, und 2° die Mischungswärme von 1 Mol. flüssigen Salzes mit einer ∞ Quantität der Lösung E, welche $EB = x$ Salz enthält auf $EA = 1 - x$ Wasser.

Letztere finden wir folgenderweise. Zuerst suchen wir die Mischungswärme von 1 Mol. flüssigen Salzes mit 1 Mol. der Lösung E. Diese Mischung wird also $1 + x$ Mol. Salz auf $1 - x$ Mol. Wasser enthalten, und bildet 2 Mol. Lösung der Konzentration $\frac{1}{2}(1 + x) =$

$x + \frac{1}{2}(1 - x)$. Dieselbe wird also durch den Punkt H dargestellt, wenn $HE = \frac{1}{2}\,AE$.

Bei der direkten Bildung von 2 Mol. dieser Lösung würde also die Mischungswärme gleich $2 \times FH$ sein.

Bei der Bildung von 1 Mol. E ist diese Wärme gleich $bE = 2 \times GH$. Also ist die gesuchte Mischungswärme von 1 Mol. flüssigen Salzes mit 1 Mol. der Lösung E:

$$2\,FH - 2\,GH = 2\,FG = KA.$$

Vergröszern wir die Menge der Lösung E, womit 1 Mol. flüssigen Salzes gemischt wird, so verschiebt sich FH in die Richtung zu bE, erhebt sich die Linie bFK und wird also KA grösser. Wird die Menge der Lösung E unendlich grosz genommen, so geht bFK in die Tangente bT an der Kurve im Punkte b über und wird also TA die Mischungswärme.

Die theoretische Lösungswärme für 1 Mol. Salz bei der Konzentration E der gesättigten Lösung bekommt also den Betrag:

$$-SA + TA = -ST.$$

Die theoretische Lösungswärme für 1 Mol. Salz wird also auf die A-Axe gemessen vom Endpunkte S der Axe SB der Lösungswärmen bis zum Punkte wo die A-Axe geschnitten wird durch eine Tangente, an demjenigen Punkte der Kurve der Mischungswärmen gezogen, welcher der gesättigten Lösung entspricht.

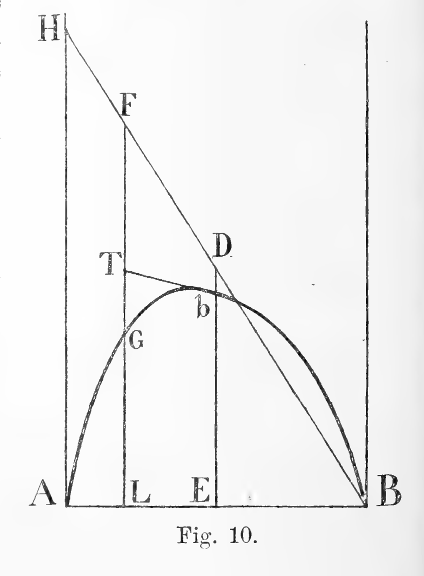


Fig. 10.

In ganz übereinstimmender Weise wird die theoretische Lösungswärme für ein Hydrat abgeleitet; siehe Fig. 10. Diese Wärme ist nämlich gleich der Schmelzwärme für 1 Mol. Hydrat: $-FG$, vermehrt mit der Mischungswärme des geschmolzenen Hydrats mit einer unendlichen Menge der gesättigten Lösung. Es lässt sich leicht zeigen dass letztere Quantität

wieder gefunden wird, indem man am Punkte *b* der Kurve, korrespondierend mit der Konzentration *E* dieser Lösung, die Tangente *bT* legt und den Schnittpunkt mit *FG* bestimmt. *TG* ist dann (positiv) die Mischungswärme, und — *FT* die theoretische Lösungswärmen für 1 Mol. Hydrat.

Da sowohl in Fig. 9 als 10 die Linie *Bb* stets höher gerichtet ist als die Tangente *bT*, ist die theoretische Lösungswärme immer mehr negativ als die Lösungswärme in Wasser bis zur Sättigung. Wird letztere bei kleineren Werten der Konzentration positiv, dann ist die theoretische Lösungswärme entweder noch negativ oder weniger positiv.

Es ist also möglich in der neuen Darstellung sowohl die gewöhnliche wie die theoretische Lösungswärme auf sehr einfacher Weise graphisch aus der Kurve der Mischungswärmen bei Kenntnis der Schmelzwärmen der festen Substanzen abzuleiten. Da bei den meisten untersuchten binären Mischungen die Kenntniss der vollständigen Kurve fehlt, wird die neue Darstellung vorläufig wenig benutzt werden können. Bei ausgedehnteren Kenntnissen über diese Kurve wird es jedoch möglich werden, vollständigere Uebersicht über den Verlauf der Lösungswärme bei Aenderung der Konzentration und also auch über den Verlauf der Lösungskurven zu bekommen, zumal bei denjenigen Systemen, wo die Kurve der Mischungswärmen die Typen II bis V repräsentiert.

UEBER DIE REDUKTION VON LOTHABWEICHUNGEN AUF EIN HÖHER GELEGENES NIVEAU

VON

F. R. HELMERT.

Die aus der Verbindung von geodätischen und astronomischen Messungen abgeleiteten Lothabweichungen beziehen sich im allgemeinen auf Punkte verschiedener Niveauflächen; um sie nun zum lokalen Studium der Erdgestalt nutzbar zu machen, ist daher vorgeschlagen worden, sie auf eine ausgewählte, die betreffende Gegend in freier Luft durchschneidende Niveaufläche mit Hülfe der horizontalen Aenderungsgeschwindigkeit der Schwerebeschleunigung g zu reduciren.

Aus der bekannten Formel für die Differenz des Potentials der Schwere von zwei unendlichbenachbarten Niveauflächen:

$$d\,W = -\,g\,d\,h$$

folgt bekanntlich näherungsweise:

$$\frac{d\Lambda}{dh} = -\,\frac{dg}{g\,d\,s},$$

wobei Λ die Lothabweichungskomponente in der Richtung des horizontalen Linienelements ds bezeichnet, und zwar mit positivem Vorzeichen, wenn die Niveaufläche in dieser Richtung ansteigt.

Die Formel setzt zu ihrer Gültigkeit voraus, dass die Lothabweichungen durch geeignete Wahl des Referenzellipsoids zu kleinen Grössen gemacht werden können und gemacht worden sind. Auf diese Voraussetzung will ich mich im Folgenden beschränken.

Mit dem normalen Ausdruck für g im Meeresniveau:

$$g = g_a\,(1 + \beta\,sin^2\,\phi)$$

folgt leicht der bekannte Näherungsausdruck für die Aenderung der

geographischen Breite mit der Meereshöhe, indem $d\Lambda$ in $-d\Phi$ übergeht:

$$\Delta\Phi \text{ in Sek.} = \frac{\beta\rho''}{R} \sin 2\,\Phi . \Delta h = \frac{\Delta h}{5820} \sin 2\,\Phi .$$

Der normalen Aenderung der Schwere mit der geogr. Breite entspricht hiernach eine schwach kreisförmige Krümmung der Lothlinien, die gegen die Aequatorebene hin konvex erscheinen. Ohne Bedenken kann man die Krümmung für gleiche dh in verschiedenen Meereshöhen als konstant annehmen.

Das letzere gilt aber nicht mehr, wie ich schon einmal vor Jahresfrist an anderer Stelle kurz ausgesprochen habe, bei denjenigen Einflüssen auf die Krümmung der Lothlinien, welche von der Anziehung der Gebirge herrühren.

Ich möchte dieses hier etwas weiter ausführen, wobei ich der Einfachheit halber die ungestörten Niveauflächen als parallele Ebenen annehme, also von der Krümmung der Erdoberfläche absehe.

Bezeichnet e die Entfernung eines Massentheilchens dm des Gebirges von dem angezogenen Punkte P, und ist z die Zenitdistanz von dm in P, so ist:

$$d\delta g = -k^2 dm . \frac{\cos z}{e^2}$$

die vertikale Komponente der Anziehung von dm auf P. Bewegt sich P nun in seinem Niveau derartig, dass die horizontale Entfernung von dm abnimmt, so nimmt auch e ab, während $\frac{1}{e}$ und der Absolutwerth von $\cos z$ zunehmen; $\cos z$ hat aber für Lagen von P über dm negatives Vorzeichen, für tiefere positives.

Nähert sich also ein Punkt P in einem Niveau oberhalb einer Gebirgskette derselben in solcher Weise, das für alle Theilchen dm die horizontale Entfernung abnimmt, so ist die Störung δg der Schwerebeschleunigung positiv und wächst; liegt aber der Punkt P im Niveau der Gebirgsbasis, so ist die Störung negativ, jedoch ihr Absolutwerth wächst auch.

Die Störung δg erzeugt also für P *oben* ein positives $dg : ds$ und ein negatives $d\Lambda : dh$, für P *unten* aber ein negatives $dg : ds$ und ein positives $d\Lambda : dh$.

Ein solcher Fall tritt ein am Fusse von Bergen und Gebirgsketten; hier sind daher die Lothlinien, insoweit sie nur durch die Anziehung jener Massen deformirt werden, im Niveau des Fusses konvex gegen die Berge, senkrecht über dem Fusse im Niveau des Gipfels der Berge aber konkav gegen dieselben gekrümmt. Diese Lothlinien haben somit eine Art S-form.

Es ist daher klar, dass man den Zuwachs der Lothabweichung vom Fusse bis zum Niveau des Gipfels nicht durch Multiplikation von Δh mit $-dg : gds$ ermitteln kann, an welcher Stelle der Lothlinie es auch gemessen sei (eine einzige, mittlere, schwer anzugebende Stelle ausgenommen).

Praktisch betrachtet fragt es sich allerdings, ob hier überhaupt erhebliche oder doch beachtenswerthe Störungsbeträge auftreten. Solche sind nun in der That vorhanden; ausserdem zeigt sich als erschwerender Umstand, dass theoretisch genommen $dg : gds$ am Fusse der Berge sogar unendlich gross wird. Betrachten wir zunächst als Störungsmasse eine lange, horizontal gelegene Platte von rechteckigem Querschnitt und grosser Länge. Die Höhe sei h_0, die Breite des Querschnitts $c\,h_0$. Der angezogene Punkt P befinde sich im mittleren Querschnitt an einer Seite in der Höhe $\zeta\, h_0$. Dann ist die von der Gebirgsanziehung erzeugte Lothabweichung in Sekunden, mit Rücksicht auf die früher von mir gegebenen Grundformeln (Mathem. u. physik. Theorieen der höheren Geodäsie, II, 278—281):

$$\Lambda_\zeta = K h_0 \left\{ \begin{aligned} &(1-\zeta)\, log\ nat\, \frac{c^2 + (1-\zeta)^2}{(1-\zeta)^2} + \\ &+ \zeta\, log\ nat\, \frac{c^2+\zeta^2}{\zeta^2} + \\ &+ 2c\left(arc\ tang.\, \frac{1-\zeta}{c} + arc\ tang.\, \frac{\zeta}{c}\right) \end{aligned} \right\},$$

wobei:

$$K = 0'',0039 = \frac{3\,\theta\rho''}{4\,\pi\,\theta_m R}$$

ist und θ die Dichtigkeit der Platte, θ_m die der Erde bezeichnet; $R = 6370000$ m. gesetzt.

Hier ist nun offenbar Λ ein Maximum in halber Höhe für $\zeta = \frac{1}{2}$, dagegen in der Basis und im Niveau der oberen Fläche, für $\zeta = 0$ und 1, am kleinsten für des Stück der Lothlinie vom Fusse

bis zum oberen Niveau der Platte. Diese beiden Werthe sind einander gleich.

Es ist:

$$\Lambda_{\frac{1}{2}} = Kh_0 \left\{ log\, nat\, (4c^2 + 1) + 4c\, arc\, tan \frac{1}{2c} \right\}$$

$$\Lambda_0 = \Lambda_1 = Kh_0 \left\{ log\, nat\, (c^2 + 1) + 2c\, arc\, tan \frac{1}{c} \right\}$$

$$\Lambda_{\frac{1}{2}} - \Lambda_0 = Kh_0 \left\{ log\, nat \frac{4c^2+1}{c^2+1} + 4c\, arc\, tan \frac{1}{2c} - 2c\, arc\, tan \frac{1}{c} \right\}.$$

Für einigermaassen grosse c ist dieser letzte Betrag angenähertg leich Kh_0 *log nat* 4 oder $0'',0054\, h_0$ mit h_0 in Metern. Es wächst also Λ vom Fusse bis zur halben Höhe der Platte um $5'',4$ bei 1000 m. Gesammthöhe derselben und geht dann wieder bis auf Λ_0 im oberen Niveau zurück.

Der Differentialquotient von Λ_ζ nach ζ wird für $\zeta = 0$ und 1 unendlich (und zwar bezw. $+\infty$ und $-\infty$), da er je ein Glied mit *log nat* ζ und *log nat* $(1 - \zeta)$ allein enthält, während die anderen vorkommenden Glieder endliche Werthe haben.

Nehmen wir jetzt an, dass die eben betrachtete Platte an der einen Längsseite eine Böschung habe, deren Breite in der Horizontalprojektion $\beta\, h_0$ ist. Der Punkt P habe wieder allgemein die Höhe $\zeta\, h_0$ über dem Böschungsfuss.

Nun wird

$$\Lambda_\zeta = Kh_0 \left\{ \begin{array}{l} (1-\zeta)\, log\, nat \{c^2 + (1-\zeta)^2\} + \zeta\, log\, nat\, (c^2 + \zeta^2) - \\ -\left(1 - \frac{\zeta}{\beta^2+1}\right) log\, nat \{\beta^2 + (1-\zeta)^2\} - \frac{\zeta}{\beta^2+1} log\, nat\, \zeta^2 + \\ + 2c\left(arc\, tan \frac{1-\zeta}{c} + arc\, tan \frac{\zeta}{c}\right) - \\ -\left(\pi + 2\, arc\, tan \frac{1-\zeta}{\beta}\right) \frac{\zeta\beta}{\beta^2+1} \end{array} \right\}$$

und für grössere c, mit Vernachlässigung von $1 : c^2$, genügend genau:

$$\Lambda_\zeta = Kh_0 \left\{ \begin{array}{l} 2 + 2\, log\, nat\, c - \left(\pi + 2\, arc\, tan \frac{1-\zeta}{\beta}\right) \frac{\zeta\beta}{\beta^2+1} \\ -\left(1 - \frac{\zeta}{\beta^2+1}\right) log\, nat \{\beta^2 + (1-\zeta)^2\} - \frac{\zeta}{\beta^2+1}\, log\, nat\, \zeta^2 \end{array} \right\}.$$

Hieraus folgt:

$$\frac{d\Lambda_\zeta}{h_0\, d\zeta} = \frac{K}{\beta^2+1}\left\{ \log nat \left\{\beta^2 + (1-\zeta)^2\right\} - \log nat\, \zeta^2 - \right.$$

$$\left. - \beta\left(\pi + 2\, arc\, tan \frac{1-\zeta}{\beta}\right)\right\}.$$

Dieser Differentialquotient ist $+\infty$ für $\zeta = 0$, und er ist gleich $K\,(2 \log nat\, \beta - \beta\pi) : (\beta^2 + 1)$ für $\zeta = 1$, d. i. für $\zeta = 1$ immer negativ. Er wird null für ein ζ, dessen Betrag sich für grössere β (mit Vernachlässigung von $1 : \beta^2$) aus der Annäherungsgleichung bestimmt:

$$\log nat \left(\frac{1}{\zeta}\right) + \zeta = \frac{\pi}{2}\beta - \log nat\, \beta + 1.$$

Hiernach ist ζ rund $1:100$ bei $\beta = 3$ und $1:1000$ bei $\beta = 5$; d. h. bei nicht steilen Böschungen der Platte tritt das Maximum der Lothabweichung in geringer Höhe über dem Fusse ein.

Den Ausdruck für dieses Maximum kann man allgemein für grössere c auf die Form bringen:

$$\Lambda_{Max} = Kh_0 \left\{ 2 + 2 \log nat\, c - \log nat \left\{\beta^2 + (1-\zeta)^2\right\} \right\},$$

während

$$\Lambda_0 = Kh_0 \left\{ 2 + 2 \log nat\, c - \log nat\, (\beta^2 + 1) \right\}$$

$$\Lambda_1 = Kh_0 \left\{ 2 + 2 \log nat\, c - \frac{\beta^2 \log nat\, \beta^2 + \pi\beta}{\beta^2 + 1} \right\}.$$

Für nicht sehr steile Böschungen sind Λ_{Max} und Λ_0 nicht wesentlich verschieden. Es ist daher $\Lambda_0 - \Lambda_1$ angenähert die Maximaldifferenz der Lothabweichungen vom Fusse bis zum Gipfel; allgemein gültig für beliebige c ist:

$$\Lambda_0 - \Lambda_1 = Kh_0 \left\{ \frac{\pi\beta}{\beta^2+1} + \frac{\beta^2 \log nat\, \beta^2}{\beta^2 + 1} - \log nat\, (\beta^2 + 1) \right\}.$$

Dies ist null für $\beta = 0$ und ∞, ein Maximum für $\beta = 1$, d. h. bei 45° Böschungswinkel:

$$(\Lambda_0 - \Lambda_1)_{Max} = Kh_0 \left(\frac{\pi}{2} - log\ nat\ 2\right),$$

d. i. $0'',0034\ h_0$, für h_0 in Metern.

Bei $\beta = 5$ ist der Betrag von $\Lambda_0 - \Lambda_1$ ein wenig mehr als die Hälfte des Maximalbetrags, bei $\beta = 10$ gleich $0'',001\ h_0$. Das macht also für $h_0 = 1000$ m. doch schon $1''$ in einem praktisch nicht seltenen Fall. Für Bergketten ist $\Lambda_0 - \Lambda_1$ noch ein wenig grösser, weil die Massen, welche man einer abgeböschten Platte entnehmen muss, um eine Bergkette daraus zu machen, den Punkt P für $\zeta = 1$ stärker anziehen, als für $\zeta = 0$.

Für den Südabhang der Alpen dürfte $\Lambda_0 - \Lambda_1$ auf ca. $5''$ ansteigen können, da derselbe steil ist und h_0 4000 m. überschreitet.

Da man nun $\Lambda_0 - \Lambda_1$ aus dem für $\zeta = 0$ geltenden Differentialquotienten $d\Lambda : h_0 d\zeta$ nicht herleiten kann, weil derselbe ∞ ist, so scheint es mir, dass man die Reduktion von Λ_0 auf Λ_1 mit Hülfe der am Fusse der Gebirge beobachteten Werthe g überhaupt nicht ausführen kann. Allerdings würde man aus beobachteten g für $d\Lambda : dh = - dg : gds$ nicht gerade ∞ finden, sondern einen positiven, endlichen Werth, der aber ausser ungeeignetem absoluten Betrage, noch immer falsches Vorzeichen haben wird.

Lägen die Schwerestationen etwas über dem Niveau des Gebirgsfusses in freier Luft, etwa im Niveau von Λ_{Max}, so würden sie allenfalls $d\Lambda : dh$ gleich null ergeben, aber auch keinen brauchbaren Werth.

Durch die Krümmung der Erde werden die mathematischen Beziehungen ein wenig geändert, jedoch nicht etwa so günstig, dass die Benutzung von g zur Reduktion von Λ weniger bedenklich erschiene. Auf diese Untersuchung kann ich jedoch zur Zeit nicht eingehen, ebenso wenig wie auf die Betrachtung des Falles, dass die Lothabweichungsstation allgemein irgendwo am Abhange eines geböschten Plateaus liegt.

Hier kompliciren sich die Verhältnisse praktisch auch noch dadurch, dass zur Bestimmung von $dg : gds$ keine g vorhanden sein werden, die bereits demselben Niveau angehören.

NOTE CONCERNANT L'EFFET DES BASSES TEMPÉRATURES SUR LES PILES ÉLECTRIQUES

PAR

L. BLEEKRODE.

On possède jusqu' à présent peu de données expérimentales concernant l'influence exercée par un changement de température notable, sur une pile donnant un courant électrique par réaction chimique. D'après des recherches datant déjà de très loin, comme celles de POGGENDORFF en 1840, il n'y aurait pas d'effet par l'accroissement de la température d'une pile composée de cuivre et zinc amalgamé, plongés dans l'acide sulfurique. LINDIG, dont le travail mérite beaucoup plus de confiance, a examiné, en 1865, l'influence de la chaleur sur une pile de DANIELL. Il a déterminé la variation de la force électromotrice en augmentant la température de 8°,5 à 37°, et il a trouvé une augmentation de 3,6 pct. Par une méthode des plus exactes et bien appropriée à ce genre de recherches, dite de compensation, qu'on doit à M. BOSSCHA, il a aussi étudié la variation de la force électromotrice dans des cas plus simples, par exemple en prenant une solution d'un sel en contact avec son metal. Deux vases communiquants formaient ainsi une pile, et en chauffant un seul des vases un courant s'établissait entre la partie chaude et celle restée à la température ambiante. [1])

D'après la relation bien connue entre les constantes d'une pile, c'est

---

[1]) Dans ma thèse, présentée pour le doctorat en 1867, j'ai étendu ces recherches- à plusieurs sels, pour compléter le travail de LINDIG; mais depuis l'opinion s'est établie que les courants observés n'ont pas leur cause dans une variation de la force électromotrice en équilibre à la température ordinaire, mais sont d'origine électrothermique.

à dire $I = \frac{E}{W}$, on peut conclure que la force électromotrice changera avec la température par deux causes distinctes, savoir par la modification de l'action chimique et aussi par la variation de résistance intérieure de la pile. Car c'est une qualité distinctive des électrolytes en général, et de ceux qui constituent les liquides dans cet appareil, en comparaison avec les métaux, que leur conductibilité augmente quand la température s'élève, et diminue dans le cas contraire. [1])

J'ai voulu examiner par des expériences préliminaires quel rôle jouerait un abaissement considérable de la température des liquides dans une pile chimique. Un tel abaissement est facile à obtenir à présent, même dans un laboratoire à ressources modestes, grâce à l'acide carbonique liquide, qui donne un refrigérant à prix modique et très facile à manier, de sorte que l'on peut sans peine se composer un bain cryogène, de dimensions telles qu'il est possible d'y plonger en entier les piles galvaniques, que l'on veut étudier.

Bain cryogène obtenu par la dissolution de l'acide carbonique solide dans l'acétone. Ordinairement on se sert d'un mélange d'acide carbonique solide et d'éther sulfurique pour préparer un mélange refrigérant, mais profitant d'un remarque de M. Legrand, j'ai préféré l'acétone comme dissolvant. Ce corps, $C_3\ H_6\ O$, forme un liquide limpide, mobille, d'une densité de 0,79, d'une odeur agréable et bouillant à 56°; il dissout d'énormes quantités d'acide carbonique solide qui, s'évaporant en partie directement, abaisse la température, par deux effets à la fois, assez rapidement jusqu'à —79°. Au lieu d'une substance très coûteuse, très inflammable (ce qui devient fort dangereux quand on veut opérer avec un bain de grandes dimensions) et qui disparaît assez vite, comme l'éther sulfurique, on trouve dans l'acétone un refrigérant qui ne se solidifie pas, et par suite la température y est bien également repartie, d'autant plus que l'acide carbonique continue longtemps à faire effervescence. On peut même facilement régler la température du bain en y faisant

---

[1]) Legrand par exemple, dans un travail récent (Eclairage électrique, janvier 1901, p. 95) a examiné les solutions de divers corps dans l'ammoniaque liquide; avec le sodium il n'a vu, ni un depôt sur les electrodes, ni un dégagement de gaz, il n'a aperçu que des traces de polarisation, mais parce qu'il a trouvé que la conductibilité s'élève avec la température il en conclut que c'est un electrolyte.

dissoudre une plus ou moins grande quantité d'acide carbonique solide à la fois, de sorte qu'on peut la maintenir longtemps à —30°, —40°, etc.

Dans mes expériences j'ai versé le mélange dans un bocal de verre contenant un litre, et celui-ci a été entouré d'un masse d'ouate d'un demi décimètre d'épaisseur; plaçant ensuite l'ensemble dans une caisse en bois à l'air libre on obtient un appareil d'une construction très simple mais qui conserve sa température, même très basse, durant un temps remarquablement long. Ainsi par 22°,5 de chaleur dans le laboratoire, j'ai pu arriver à —64° dans une heure et demie par refroidissement graduel dans le bain cryogène: trois heures plus tard le thermomètre marquait encore —42°, sans avoir eu recours à une nouvelle quantité de l'acide carbonique solide; après deux autres heures, la température était encore —25° C. Il est presque superflu de remarquer qu' en opérant sur de petites quantités de l'acétone, ou en augmentant la matière solide, on obtient un mélange pâteux, donnant en quelques minutes une température de —80°.

Le bain non saturé reste liquide et transparent et se prête aussi facilement à diverses expériences de cours. Plongeant par exemple une éprouvette avec une certaine quantité de mercure à différentes reprises dans l'acétone refroidi, on obtient bientôt la cristallisation du métal en filaments ou aiguilles.

Une expérience très démonstrative et relative à l'influence du froid sur l'affinité chimique, s'obtient en plongeant dans le bain cryogène deux éprouvettes, l'une contenant de l'acide chlorhydrique ordinaire, l'autre un morceau de soude caustique. Après quelques minutes on mélange les deux corps et on n'aperçoit aucune réaction, la soude semble maintenant inerte dans l'acide exposé à la température ordinaire de l'atmosphère; on voit ensuite la soude entrer en dissolution, bientôt la combinaison des deux corps devient très énergique, le liquide entre en ébullition et est projeté vivement au dehors. En voyant ainsi l'action chimique s'affaiblir par une très basse température, on pourrait s'attendre à voir aussi le courant d'une pile galvanique diminuer notablement en intensité par cette cause et pour examiner cette question deux cas ont été etudiés.

Refroidissement de la pile Cupron. On a choisi la construction la plus simple d'une pile galvanique, c'est à dire à un seul liquide, pour ne pas compliquer les facteurs de l'expérience. Le système se compose de deux

lames de zinc amalgamées, entre lesquelles se trouve une plaque formée d'oxyde à cuivre aggloméré, le tout plongé dans une solution de soude caustique de 22° B. Pour éviter l'absorption de l'acide carbonique de l'atmosphère, cette solution est couverte d'une couche d'huile de paraffine. La pile donne un courant d'intensité assez constante pendant quelque temps; au début de l'expérience on a observé une force électromotrice de 1,2 volts et, fermée sur une résistance de 19 ohms, un debit de 3,5 ampères; la résistance intérieure s'est élevée à 0,06 ohms. L'appareil entier, contenant 1,2 litres de liquide, a été plongé dans le bain cryogène décrit ci-dessus; un thermomètre à toluol [1]), vérifié à l'Institut de physique de Charlottenbourg donnait la température dans la pile, un voltmètre de Weston marquant facilement 0,1 volt, servait à déterminer la force électromotrice, et la résistance se mesurait par un pont de Wheatstone à téléphone (système KOHLRAUSCH). Les données obtenues par une expérience sont les suivantes:

Temp.	—5°	—20°	—30°	—41°	—47°	—52°	—55°	—58°	—60°	—65°
Volts	1,2	1,05		0,82			0,7			0,35
Résistance intér. en ohms.	0,05	0,15	0,22	0,35	0,75	1,25	5,5	9,5	50	100

Les observations ont été faites durant trois heures, de sorte que le refroidissement a pu devenir uniforme; on a fait revenir lentement la pile à la température ordinaire, et à —16° on a trouvé une résistance de 0,1 ohm et 1 volt pour la force électrom. A 10° la pile était revenue à l'état normal. A —65° tout le liquide était changé en une masse solide et dure. L'accroissement rapide de la résistance aux températures très basses se peut expliquer par cette solidification, qui, commencée aux parois du récipient en verre de la pile, où ceux ci sont en contact

[1]) Le certificat qui m'a été délivré après la comparaison avec le thermomètre à gaz indique qu'à—50° il y a une correction de 0,5° et à —77 une autre de 1,5°. Un thermomètre à alcool, qui a été construit par un fabricant d'instruments de précision, et que j'ai comparé avec l'autre, montrait à—55° une différence de 6°! Dans une solution d'acétone saturée d'acide carbonique liquide et s'évaporant dans un vide partiel, le thermométre à toluol indiquait —83° au plus, avec l'éther sulfurique saturé —78° et dans l'acide carbonique solide à la pression de l'air —69,5° C.

immédiat avec le mélange refrigérant, procède lentement vers l'intérieur, changeant le liquide de plus en plus en un solide mauvais conducteur; peu à peu les plaques de la pile ne sont plus entourées que par une couche mince de liquide, qui elle même devient finalement un corps assez solide mais quelque peu humide encore.

Refroidissement d'un accumulateur. Comme dans le cas précédent on a affaire seulement à un liquide, l'acide sulfurique étendu à poids spécifique de 1,17, et l'appareil, de la construction ordinaire à lames de plomb préparées, formait un double couple avec une force électromotrice de 4 volts. Avec une dépense de 5 kilos d'acide carbonique solide on a refroidi dans une espace de 3 heures cet appareil depuis 21° jusqu'à —63° indiqué par le thermomètre placé dans l'accumulateur. Je ne me suis plus servi dans le cas présent, pour prendre les mesures, du pont de Wheatstone à téléphone, parce qu'il donne des difficultés quand la résistance de la pile est très petite et la force électromotrice assez grande. Il vaut mieux alors d'employer la méthode suivante: désignant par V la force électromotrice de l'accumulateur sans résistance extérieure, et par V_1 celle qu'on obtient en introduisant une résistance convenable R, correspondant à une intensité de courant A indiquée sur un ampèremètre, et si r représente la résistance intérieure de la pile, on trouve la formule $r = \frac{V - V_1}{A}$ ohms, qui est indépendante de la résistance introduite. J'ai choisi comme telle une petite lampe à incandescence de 4 volts, le voltmètre pouvait indiquer 0,1 volt, et l'ampèremètre facilement 0,05 amp.; on a obtenu comme résultat d'une expérience:

Temp.	+17°	—20°	—37°	—46°	—53°	—57°	—59°	—63°
Volts.	4	3,65	3,5	3,2	2,9	2,4	2	1,6
Résistance intér. en ohms	0,18	0,64	0,9	1,6	2,4	4,3	6,9	12

Lorsque la température s'était abaissée jusqu'à —63° le liquide formait apparamment une masse solide, et bien que le thermomètre du bain cryogène indiquât —73°, celui de l'accumulateur ne descendait que très lentement, étant tout à fait renfermé dans un corps solide conduisant mal la chaleur; on a alors terminé l'expérience. Plusieurs heures après, lorsque l'accumulateur exposé à l'air libre était revenu à la

température normale, on a retrouvé les mêmes valeurs qu' au début de l'expérience avec la même résistance, c'est à dire 3,9 volts et 0,55 amp, alors qu'auparavant il y avait 0,57 amp. Il n'y avait donc rien de changé dans le débit de l'accumulateur après avoir subi l'effet d'une très basse température. Comme dans le cas précédent on remarquera dans les nombres donnés un accroissement très rapide de la résistance dès qu' on s'approche des limites du refroidissement possible par l'acide carbonique solide, comme conséquence évidente de la congélation progressive de l'acide, devenue assez compacte pour retenir le thermomètre, qui plongeait au début dans le liquide, fixe et immobile.

Le courant se montrait encore, quoique d'une trop faible intensité, à faire fonctionner la lampe comme à la température ordinaire; [1]) et les résultats précédents semblent indiquer que c'est la résistance intérieure de la pile, augmentant surtout par le changement d'état de l'électrolyte, qui en est la cause, et non l'affaiblissement de l'action chimique. La mesure directe de la différence du potentiel électrique aux bornes des piles examinées, aurait pu fournir des indications spéciales à ce sujet, malheureusement je n'ai pas eu l'occasion de pouvoir m'en occuper. Cependant j'ai encore déterminé directement la résistance des liquides employés dans l'accumulateur et dans la pile *Cupron* avec le pont de Wheatstone à téléphone, et j'ai obtenu les nombres suivants.

---

[1]) On me permettra d'ajouter ici une remarque intéressante qui se trouve dans la narration de NANSEN concernant son séjour dans les contrées arctiques. Le navire le Fram avait à bord une batterie d'accumulateurs (dont une partie figurait encore à l'Exposition de Paris l'année passée) qui n'ont pas cessé de fonctionner bien que la température de leur emplacement se fût abaissée jusque vers —60°, et le liquide paraissait gelé. D'aprés mes expériences on voit que cela est possible, quoique le courant ait dû être très affaibli, mais peut être que le froid extrême n'a pas pu pénétrer tout à fait dans les appareils eux-mêmes.

Un autre cas curieux, ayant une cause très différente, dans lequel les accumulateurs ont fonctionné très bien, dans des circonstances tout à fait anormales, s'est manifesté l'année passée à Munich. La batterie servait à l'éclairage d'une partie de la ville et fournissait 6000 amp. heures; une inondation avait submergé l'emplacement, cependant, quoique fonctionnant sous l'eau elle a donné encore 4000 amp. heures; on a même pu la recharger ainsi avec les dynamos. Après deux jours, l'eau s'étant écoulée, on a examiné l'appareil; l'acide sulfurique, par diffusion très lente, était arrivé de 22° Beaumé à 20°, il n'y avait pas de dégât particulier.

Liquide de la pile *Cupron* (poids spécifique de la solution de soude 1,075).

Temp.	16°,5	—2°	—6°	—18°	—23°	—30°	—53°
Résistance en ohms.	1,5	2,5	6	17	22	45	125

Liquide de *l'accumulateur*. (Poids spécif. de l'acide sulf. 1,17).

Temp.	16°	0°	—12°	—17°	—28°	—38°	—47°	—52°
Résistance en ohms.	0,8	1,5	3,5	6	8,5	11	16	20

Les liquides se trouvaient dans les appareils ordinairement employés dans l'électrolyse; un verre cylindrique de 8 cm. de hauteur contenait deux électrodes isolées, terminées par des plaques de platine couvertes de noir de platine, de 3 cm. de diamètre, et placées horizontalement à une distance de 4 cm. l'une de l'autre. Le petit volume des liquides favorisait une chute rapide de la température et l'on voit l'accroissement très grand de la résistance par la solidification, qui se manifestait déjà dans les deux cas à environ —12°, dans les nombres donnés ci-dessus.

En comparant les nombres trouvés pour la résistance dans les cas correspondants des liquides examinés, soit dans la pile, soit pris séparément on trouve sensiblement les mêmes valeurs; par exemple la proportion déduite pour l'acide sulfurique et déterminée dans l'accumulateur entre —20° et —53° est 3,7, et entre —17° et —52° déduite de la série ci-dessus elle monte à 3,3. C'est ce qui me semble confirmer l'opinion que la dimunition de l'intensité du courant a principalement son origine dans la variation de la résistance.

Et bien que ce travail soit loin d'être complet, je crois pourtant qu'il n'est pas sans utilité d'en publier quelques résultats, pour attirer l'attention des expérimentateurs sur une question qui mérite d'être étudiée.

La Haye, Septembre 1901.

LA DENSITÉ ET LA DILATATION PAR LA CHALEUR DES SOLUTIONS DE CHLORURE DE MAGNÉSIUM

PAR

G. J. W. BREMER.

Cette étude est une reprise d'un travail que j'ai exécuté il y a plusieurs années, lorsque j'ai décrit la densité et la dilatation par la chaleur du chlorure de calcium et des solutions de carbonate de soude [1]).

La densité est mesurée par le procédé du flacon à des températures qui sont égales à celle de l'air ambiant ou supérieures. A des températures inférieures à celle de l'enceinte je me suis servi du dilatomètre.

Les températures ont été mesurées au thermomètre de BAUDIN, divisé en cinquièmes de degrés, le même que j'avais employé antérieurement. La lecture du thermomètre se fait par une lunette, de sorte que le cinquantième d'un degré peut être évalué.

Pour les détails des opérations je me permets d'ailleurs de renvoyer au mémoire cité. La manière d'élever la température des solutions a toutefois été un peu modifiée, en ce sens que le flacon à densité a été mis maintenant dans un vase rempli d'eau, placé dans un autre plus grand, également rempli d'eau. De cette manière il est plus facile de maintenir constante la température dans le vase intérieur.

Le chlorure de magnésium fondu, qui a été employé pour les solutions, était blanc, mais il avait une réaction alcaline. En le dissolvant il restait un résidu soluble dans le chlorure d'ammonium.

---

[1]) BREMER. Solutions salines. Leur densité et dilatation par la chaleur. *Recueil des trav. chim. des Pays-Bas*, VII, p. 268, 1888.

La solution de chlorure de magnésium fut acidulée avec l'acide chlorhydrique et neutralisée par l'oxyde de magnésium. Cette solution, traitée par les méthodes connues, se montra exempte de calcium, de baryum, d'aluminium et de fer.

La solution la plus concentrée, que je désigne par la solution A, avait le volume d'un demi-litre. Pour la détermination du titre, 25 cm.³ de la solution A furent étendus à un litre. De cette solution diluée j'ai déterminé le titre du magnésium et celui du chlore.

Le magnésium fut dosé comme pyrophosphate dans 50 cm.³ de la solution diluée. Le poids du pyrophosphate était 0,2901 g. et par suite il y avait, dans un demi-litre de la solution A 99,28 g. de chlorure de magnésium. Une deuxième analyse donna 0,2904 g. de pyrophosphate, d'où 99,38 g. de chlorure de magnésium dans un demi-litre de la solution A. La moyenne de ces deux analyses est donc 99,33 g. de $Mg\,Cl_2$.

Le chlore fut dosé dans 25 cm.³ de la solution diluée, par la méthode volumétrique de Mohr. Le titre de la solution de nitrate d'argent fut déterminé par une solution pure de chlorure de sodium, qui contenait 7,1074 g. de $Na\,Cl$ dans un litre. Cette analyse donna le résultat que le demi-litre de la solution A contenait 99,35 g. de chlorure de magnésium. Il résulte de ces analyses que la solution A contenait 99,3325 g. de chlorure de magnésium par demi litae ou 19,8665 g. dans 100 centimètres cubes.

La concentration des solutions.

Les solutions doivent être privées d'air pour la mesure de la densité.

A cet effet on les fait bouillir dans des flacons de verre mince qu'on peut fermer à l'aide de bouchons de verre creux, se terminant par un tube à robinet. On pèse le liquide dans le flacon avant et après l'ébullition pour pouvoir calculer le changement de la concentration.

Les pesées sont réduites au vide.

De la solution A une partie fut pesée. Le poids apparent était $p = 38{,}6143$ g.

Il fut réduit au vide, au moyen la formule

$$m = p\left\{1 + \lambda\left(\frac{1}{d'} - \frac{1}{D}\right)\right\}.$$

λ = poids spécifique de l'air, à ce moment 0,00126.
d' = la densité de la solution = 1,156.
D = la densité du cuivre des poids = 8,5.
m = 38,6514.

Après l'ébullition le poids apparent de la solution était p' = 38,3558 et réduit au vide m' = 38,3927. La solution A contenait 19,8665 g. de $MgCl_2$ dans 100 g. de solution. Par l'ébullition la concentration est devenue $19,8665 \times \frac{m}{m'} = 20,0004$g. dans 100 cm.³ d'eau.

Pour obtenir la deuxième solution B, 100 cm.³ de la solution A ont été dilués avec 50 cm.³ d'eau. De cette solution une quantité dont le poids vrai était m = 39,2366 g., fut bouillie.

Après l'ébullition le poids vrai était m' = 39,0398 g., d'où l'on a la concentration:

$$19,8665 \times \frac{m}{m'} \times \frac{100}{150} = 13,3111 \text{ g.}$$

$MgCl_2$ dans 100 cm.³ de solution.

La solution C était composée de 50 cm.³ de la solution A et 50 cm.³ d'eau, et la solution D de 50 cm.³ de la solution A et 100 cm.³ d'eau. La concentration fut déterminée de la même manière que pour les solutions A et B. Les données se trouvent dans le tableau suivant:

Solution.	Poids ap-apparent p	Rèduit au vide m	λ	Poids apparent après l'ébullition p'.	Réduit au vide m'	λ	Concent- en poids de $MgCl_2$ dans 100 cm.³ de solution.
A	38,6143	38,6514	0,00126	38,3558	38,3927	0,00126	20,0004
B	39,1984	39,2366	0,00126	39,0016	39,0398	0,00126	13,3111
C	46,1305	46,1756	0,00121	46,0495	46,0953	0,00123	9,9506
D	38,6385	38,6786	0,00129	38,0999	38,1393	0,00126	6,7158

Densité.

Les densités des solutions ont été calculées par la formule:

$$d = \frac{m}{w} \left\{ 1 + g(t' - t) \right\} (\Delta - \lambda') + \lambda$$

m = poids de la solution dans le flacon.
w = poids de l'eau, privée d'air, que le flacon contient à t' degrés.
g = coefficient de dilatation cubique du verre.
Δ = densité de l'eau à t' degrés.
λ' = densité de l'air pendant la pesée du flacon contenant la solution saline.
λ = densité de l'air pendant la pesée du flacon contenant de l'eau.

Solution A. 20,0004 g. $Mg\,Cl_2$ dans 100 cm.[3] de solution.
w = 17,5860.
Δ = 0,999103.
t' = 15°,36.
λ' = 0,001240.

t.	*m.*	λ	*d.*
14°,92	20,3529	0,001249	1,156238
15 ,06	20,3532	0,001248	1,156220
20 ,45	20,3259	0,001235	1,154419
27 ,76	20,2863	0,001235	1,151958
33 ,72	20,2522	0,001241	1,149856
40 ,71	20,2093	0,001240	1,147256
50 ,26	20,1454	0,001240	1,143319
59 ,67	20,0793	0,001240	1,139316
69 ,82	20,0018	0,091240	1,134634
100 ,23	19,7379	0,001249	1,118401

Pour la mesure des densités aux températures inférieures à celle de l'enceinte, le flacon du dilatomètre est rempli avec la solution saline.

Le poids apparent du liquide est $p = 7{,}0775$ g., la température de la solution $= 12^0{,}68$.

La densité à cette température 1,15690.

La densité de l'air 0,00123.

Le poids vrai du liquide dans le dilatomètre $m = 7{,}0843$ g.

Son volume se trouve par:

$$V' = V + v = \frac{m}{d(1+gt)}.$$

$V =$ volume du flacon à 0°, $v =$ volume de liquide dans le tube, $g =$ coefficient de dilatation cubique du verre.

$V + v = 6121{,}6$ mm.³
$v = 124{,}1$ mm.³ et par suite
$V = 5997{,}5$ mm.³ à 0°

Le dilatomètre est refroidi à 2°,68. Le volume de la solution dans le dilatomètre est alors $V'' = 6109{,}2$ mm³.

Pour le calcul de ce volume une correction est faite pour celui du liquide dans le tube qui est à l'extérieur du mélange réfrigérant.

La densité à 2°,68 $d = \frac{m}{V''} = 1{,}159610$.

A 0°,54 le volume du liquide dans le dilatomètre est 6106,68 mm.³, d'où la densité 1,160456.

A —1° le volume du liquide est 6104,29 mm.³, et la densité 1,160914.

Refroidi à —2°,96 le volume de la dissolution est 6101,75 et la densité 1,161396.

Entre la densité d à $t°$ et la densité d_0 a 0° on peut adopter la relation suivante:

$$d = d_0 \,(1 - at - bt^2).$$

Les observations à 14°,92, à 50°,26 et à 100°,23 ont donné:

$$d_0 = 1,160503.$$
$$a = 2,2738 \times 10^{-4}.$$
$$b = 1,3443 \times 10^{-6}.$$
$$log\, d_0 = 0,064463$$
$$log\, a = 6,3567567 - 10.$$
$$log\, b = 4,1285096 - 10.$$

t	d observé.	d calculé.	différence.
— 2°,96	1,16103	1,16130	— 0,00027
— 1°,00	1,16054	1,16077	— 0,00023
0°		1,16050	
+ 0°,54	1,16028	1,16036	— 0,00008
2°,68	1,15961	1,15978	— 0,00017
14°,92	1,15624	1,15624	0
15°,06	1,15622	1,15617	+ 0,00005
20°,45	1,15442	1,15445	— 0,00003
27°,76	1,15196	1,15194	+ 0,00002
33°,72	1,14986	1,14983	+ 0,00003
40°,71	1,14726	1,14719	+ 0,00007
50°,26	1,14332	1,14332	0
59°,67	1,13932	1,13920	+ 0,00012
69°,82	1,13463	1,13473	— 0,00010
100°,23	1,11840	1,11840	0

Au-dessous de 0° les différences entre la densité observée et la densité calculée sont plus grandes, peut-être à cause de la proximité d'un maximum de densité.

Solution B. 13,3111 g. $MgCl_2$ dans 100 cm.³ de solution

$$w = 17,5860\, g \qquad t' = 15,36$$
$$\Delta = 0,999103 \qquad \lambda' = 0,001240.$$

t.	*m.*	λ	*d.*
8°,84	19,5079	0,00126	1,108366
9°,18	19,5078	0,00126	1,108340
19°,72	19,4641	0,00126	1,105573
27°,57	19,4233	0,00126	1,102472
34°,74	19,3826	0,00126	1,100530
41°,99	19,3372	0,00126	1,097[illegible]57
51°,42	19,2728	0,00126	1,093830
61°,69	19,1952	0,00125	1,089160
70°,32	19,1247	0,00125	1,085179
100°,13	18,8523	0,00126	1,068707

Les observations à 9°,18, 41°,99 et 100°,13 ont donné pour les constantes de la formule $d = d_0\,(1 - at - bt^2)$:

$a = 2{,}0072 \times 10^{-4}$ $\log a = 6{,}3025815 - 10$

$b = 1{,}7534 \times 10^{-6}$ $\log b = 4{,}2438924 - 10$

$d_0 = 1{,}11055$ $\log d_0 = 0{,}0455381.$

t.	*d* observé.	*d* calculé.	différence.
8°,34	1,10837	1,10843	— 0,00006
9 ,18	1,10834	1,10834	0
19 ,72	1,10557	1,10540	+ 0,00017
27 ,57	1,10304	1,10292	+ 0,00012
34 ,74	1,10053	1,10046	+ 0,00007
41 ,99	1,09776	1,09776	0
51 ,42	1,09383	1,09394	+ 0,00011
61 ,69	1,08916	1,08939	— 0,00023
70 ,32	1,08518	1,08528	— 0,00010
100 ,13	1,06871	1,06871	0

Solution C. 9,9506 g. $Mg\,Cl_2$ dans 100 cm.[3] de solution

$w = 17{,}5860$ g $t' = 15°{,}36$

$\Delta = 0{,}997863$ $\lambda' = 0{,}001240.$

t.	m.	λ.	d.
16°,44	19,0231	0,00123	1,08061
21 ,55	19,0042	9,00122	1,07939
30 ,59	18,9574	0,00122	1,07649
37 ,74	18,9144	0,00122	1,07386
47 ,43	18,8507	0,00122	1,06999
54 ,32	18,8016	0,00122	1,06701
65 ,28	18,7150	0,00122	1,06182
73 ,62	18,6384	0,00122	1,05726
82 ,04	18,5602	0,00122	1,05261
100 ,19	18,3817	0,00122	1,04202

Pour la mesure des densités aux températures inférieures à celle de l'enceinte le flacon du dilatomètre est rempli de la solution. Le poids apparent du liquide est $p = 6{,}5832$ g. la température de la solution $=$ 15°,90; la densité à cette température 1,08076.

Le poids vrai de la solution dans le dilatomètre est $m = 6{,}5896$ g.

Son volume $V' = V + v = \dfrac{m}{d(1+gt)} = 6094{,}77$ mm.^{3}; le volume du liquide dans le tube $v = 102{,}21$ mm.^{3} et $V = 5992{,}56$ mm.^{3} à0 °.

Le dilatomètre est refroidi à 4°,45. Le volume du liquide est alors $V'' = 6083{,}12$ mm.^{3} et la densité $d = \dfrac{m}{V''} = \dfrac{6589{,}6}{6083{,}12} = 1{,}08326$.

De la même manière les densités sont calculées à d'autres températures.

t.	Volume de la solution.	d.
4°,45	6083,12 mm.^{3}	1,08326
1°,79	6080,68	1,08369
0°	6079,51	1,08390
— 2°,46	6075,52	1,08462
— 6°,36	6075,1	1,08469

Vraisemblablement le maximum de densité est entre — 2°,46 et — 6°,36.

Les observations à 16°,44; 54°,32 et 100°,19 ont été employées pour le calcul des constantes de la formule

$$d = d_0 (1 - at - bt^2).$$

$d_0 = 1,08451$ $\quad$ $log\, d_0 = 0,0352336$

$a = 1,8587 \times 10^{-4}$ $\quad$ $log\, a = 6,2692074 - 10$

$b = 2,0482 \times 10^{-6}$ $\quad$ $log\, b = 4,3113709 - 10.$

t.	*d* observé.	*d* calculé.	différence.
— 6°,36	1,08469	1,08588	— 0,00119
— 2°,46	1,08462	1,08502	— 0,00040
0°	1,08390	1,08451	— 0,00061
1°,79	1,08369	1,08414	— 0,00045
4°,45	1,08326	1,08357	— 0,00031
16°,44	1,08061	1,08061	0
21°,55	1,07939	1,07912	+ 0,00027
30°,59	1,07649	1,07622	+ 0,00027
37°,74	1,07386	1,07382	+ 0,00004
47°,43	1,06999	1,06995	+ 0,00004
54°,32	1,06701	1,06701	0
65°,28	1,06182	1,06185	— 0,00003
73°,62	1,05726	1,05763	— 0,00037
82°,04	1,05261	1,05299	— 0,00038
100°,19	1,04202	1,04202	0

Solution D. 6,7158 g. $Mg\,Cl_2$ dans 100 cm.³ de solution.

$w = 16,1029\, g$ $\quad$ $t' = 11°,76$

$\Delta = 0,999569$ $\quad$ $\lambda' = 0,001233.$

t.	m.	λ	d.
15°,99	17,0085	0,001226	1,055595
26°,70	16,9702	0,001225	1,052938
32°,95	16,9388	0,001225	1,050828
37°,79	16,9135	0,001225	1,049133
46°,48	16,8616	0,001224	1,045690
55°,84	16,7995	0,001224	1,041599
65°,15	16,7286	0,001224	1,036967
75°,08	16,6479	0,001224	1,031715
84°,18	16,5658	0,001224	1,026399
100°,27	16,4122	0,001225	1.016485

Les observations à 15°,99; 65°,15 et 100°,27 donnèrent pour les constantes de la formule $d = d_0 (1 - at - bt^2)$

$d_0 = 1,059117$ $\log d_0 = 0,0249439$
$a = 1,7208 \times 10^{-4}$ $\log a = 6,2357444 - 10$
$b = 2,2884 \times 10^{-6}$ $\log b = 4,3595432 - 10$

t.	d observé.	d calculé.	différence.
15°,99	1,05560	1,05560	0
26°,70	1,05294	1,05252	+ 0,00042
32°,95	1,05083	1,05048	+ 0,00035
37°,79	1,04913	1,04877	+ 0,00036
46°,48	1,04569	1,04541	+ 0,00028
55°,84	1,04160	1,04138	+ 0,00022
65°,15	1,03697	1,03697	0
75°,08	1,03172	1,03177	— 0,00005
84°,18	1,02640	1,02660	— 0,00010
100°,27	1,01649	1,01649	0

Discussion des résultats.

1. *Relation entre la densité d_0 à 0° et la concentration.*

Quand p est le poids de $Mg\,Cl_2$ dissous dans 100 cm.[3] de la solution, nous pouvons représenter d_0 en fonction de p par la formule

$$d_0 = 1 + \alpha p + \beta p^2$$

ou $d_0 - 1 = \alpha p + \beta p^2$, c'est-à-dire *la différence entre la densité calculée à 0° et celle de l'eau est une fonction simple de la concentration.*

$$\alpha = 9{,}1729 \times 10^{-3} \qquad \beta = -5.507 \times 10^{-5}.$$

Voici les résultats :

p.	d_0 observé.	d_0 calculé.	différence.
6,7158	1,0591	1,0591	0
9,9506	1,0845	1,0856	— 0,0011
13,3111	1,1106	1,1118	— 0,0012
20,0004	1,1605	1,1605	0

2. *Le coefficient de dilatation a.*

Ce coefficient peut être regardé comme une fonction de p de cette forme :

$$a = c + xp + yp^2.$$

Les valeurs des constantes sont:

$c = 1{,}4278 \times 10^{-4}$
$x = 4{,}4294 \times 10^{-6}$ $\qquad \log x = 4{,}6463400 - 10$
$y = -9{,}9804 \times 10^{-9}$ $\qquad \log y = 1{,}9991435 - 10\ (-)$.

p.	a observé.	a calculé.
6,7158	$1{,}7208 \times 10^{-4}$	$1{,}7208 \times 10^{-4}$
9,9506	$1{,}8587 \times 10^{-4}$	$1{,}8587 \times 10^{-4}$
13,3111	$2{,}0072 \times 10^{-4}$	$1{,}9997 \times 10^{-4}$
20,0004	$2{,}2738 \times 10^{-4}$	$2{,}2738 \times 10^{-4}$

Puisque la valeur de y est négatif le coefficient a atteint une valeur maximum pour $p = \frac{x}{2y}$.

Comme y est très petit en comparaison avec la valeur de x, la constante a satisfait presque à la condition $a = c + px$, comme c'est le cas avec le carbonate de soude.

3. *Le coefficient de dilatation b.*

Ce coefficient peut aussi être regardé comme une fonction de p.

Cette fonction prend la forme

$$b = c - \xi p - \eta p^2.$$

Les valeurs des constantes sont:

$c = 2{,}8037 \times 10^{-6}$
$\xi = 7{,}9542 \times 10^{-8}$ $\quad log\, \xi = 2{,}9005965 - 10$
$\eta = -3{,}1722 \times 10^{-11}$ $\quad log\, \eta = 0{,}5013609 - 10\,(-)$

p.	b observé.	b calculé.
6,7158	$2{,}2884 \times 10^{-6}$	$2{,}2884 \times 10^{-6}$
9,9506	$2{,}0482 \times 10^{-6}$	$2{,}0482 \times 10^{-6}$
13,3111	$1{,}7534 \times 10^{-6}$	$1{,}7957 \times 10^{-6}$
20,0004	$1{,}3443 \times 10^{-6}$	$1{,}3443 \times 10^{-6}$

A cause de la valeur négative de η, la formule donne une valeur minimum de ξ, quand p est égal à $\frac{\xi}{2\eta}$.

Comme η est très petit par rapport à ξ, on peut se contenter de la relation: $b = c - \xi p$, qui se trouve encore verifiée dans le cas du carbonate de soude.

4. *Le coefficient a augmente avec la concentration, tandis que le coefficient b diminue avec la concentration.*

Ce fait conduit aux mêmes conclusions que nous avons tirées à l'égard des solutions de chlorure de calcium et de carbonate de soude [1]), c'est-à-dire:

a. La dilatation est d'autant plus regulière, que la solution est plus concentrée [2]).

b. Si l'on compare la dilatation de deux solutions de différente concentration, toutes les deux prises aux mêmes volumes à 0°, on verra que la solution la plus concentrée se dilate le plus au commencement, mais à mesure que la température s'élève la différence entre les dilatations diminue et enfin la solution la moins concentrée se dilate plus que l'autre.

Aussi, dans le cas du chlorure de magnésium *les courbes qui représentent la loi de la dilatation ont à peu près le même point d'intersection.*

Ce point satisfait à la condition $V_0(1 - at - bt^2) = V_0(1 - a't - b't^2)$ d'où $t = \frac{a' - a}{b - b'}$.

Pour chaque solution j'ai calculé la température à laquelle son volume est égal à celui de la solution *D*. Voici les résultats:

---

[1]) l. c. p. 293.

[2]) M. Hugo Witt explique plusieurs phénomènes anomaux de l'eau en admettant avec M. Röntgen que l'eau contient des molécules de glace. La dilatation plus régulière d'une solution que celle de l'eau découle aussi de sa théorie.

Hugo Witt. Ueber die Constitution des Wassers. (Oefversigt af Kongl. Vetenskaps. Akademiens Förhandlingar, 1900, N°. 1. Stockholm. p. 63.

Solution.	p.	a.	b.	$t = \frac{a'-a}{b-b}$.
D.	6,7158	$1,721 \times 10^{-4}$	$2,288 \times 10^{-6}$	
C.	9,9506	$1,859 \times 10^{-4}$	$2,048 \times 10^{-6}$	57°,4
B.	13,3111	$2,007 \times 10^{-4}$	$1,753 \times 10^{-6}$	53°,5
A.	20,0004	$2,274 \times 10^{-4}$	$1,344 \times 10^{-6}$	58°,6

Ces températures sont à peu près égales.

Si nous posons $a = c + xp$ et $b = c - \xi p$, comme pour le carbonate de soude [1]), on trouve $t = \frac{a' - a}{b - b'} = \frac{x}{\xi} = 55{,}7$ sensiblement le nombre que nous avons trouvé pour t.

Les courbes, qui représentent la loi de la dilatation sont tracées de la même manière que celles du chlorure de calcium et du carbonate de soude.

Les volumes, déduits des observations, se trouvent par $v = \frac{d_0}{d}$, car $v_0 d_0 = vd$ et $v_0 = 1$, où la densité observée $d = d_0(1 - at - bt^2)$.

Ces volumes sont indiqués par de petites croix (voyez la planche), qui se trouvent presque toutes sur les courbes correspondantes. On voit qu'elles se coupent au voisinage de 60°.

M. Tammann a démontré que les solutions se comportent quant à la dilatation comme de l'eau sous des hautes pressions [2]). La surface thermodynamique d'une solution coïncide avec celle du dissolvant, quand on déplace l'origine des coordonnées, de sorte que la pression est comptée d'un point supérieur.

La dissolution d'une substance dans l'eau a ainsi pour l'eau le même effet que si elle était soumise à une pression Δk.

Cette pression n'est par constante mais varie avec la température.

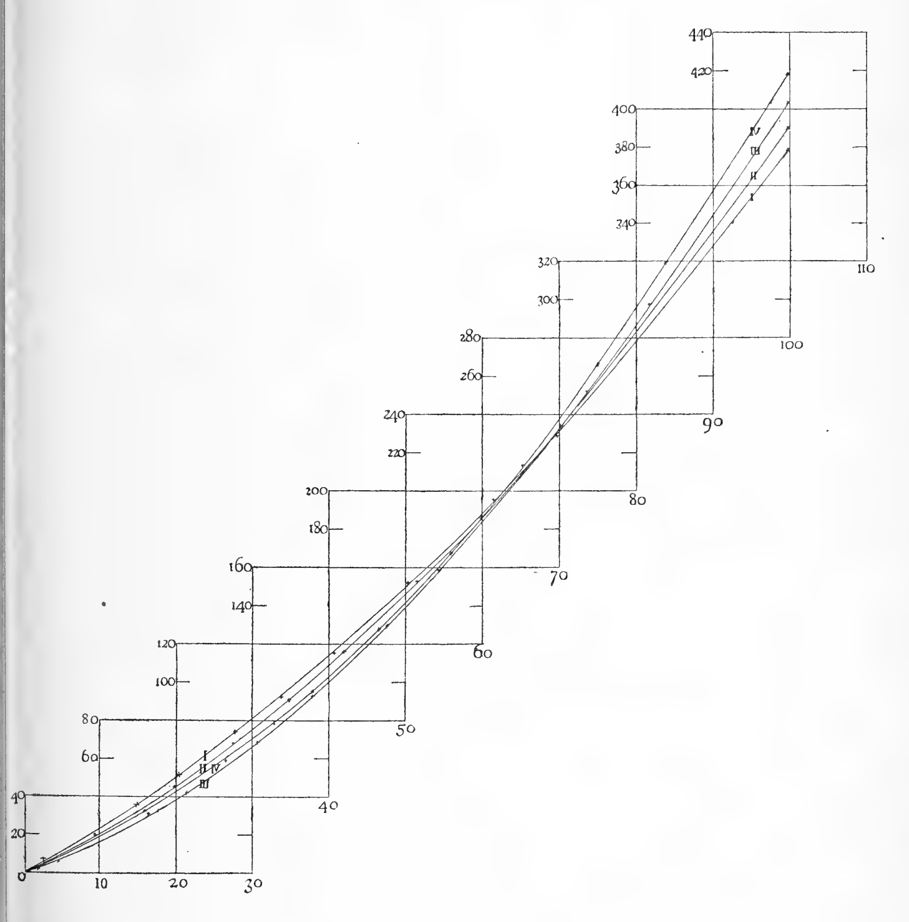
---

[1]) l. c. p. 805.

[2]) G. Tammann. Ueber die Wärmeausdehnung und Kompressibilität von Lösungen.

Zeitschr. f. phys. Chem. 13. p. 174. 1894.

M. TAMMANN fixe l'attention sur les recherches de M. AMAGAT [1]), qui a démontré que les isobares de l'eau émergeant d'un même point, le volume à 0°, divergent de ce point, quand la température s'élève; qu'ils se rapprochent de nouveau à des températures plus hautes et



qu'ils se coupent à 120°—130°. Les pressions étaient 1; 500 et 1000 atmosphères.

Aux températures inférieures à 120° les isobares des hautes pressions se trouvent au dessus de celui d'une atmosphère.

Le même phenomène aura lieu avec une solution, quand Δk change

---

[1]) AMAGAT. Ann. de chim. et de phys. VI 29. p. 506, 1893.

peu avec la température. Les isobares des solutions les plus concentrées se trouveront au-dessus de ceux des solutions moins concentrées et ils se couperont à peu près à 125°, ce qui est démontré en effet par moi avec le carbonate de soude.

Comme ordinairement Δk augmente avec la température, il faut que les points d'intersection des isobares de solutions avec celui de l'eau à la pression nulle, soient transportés à des températures plus basses.

Ceci est démontré avec le chlorure de calcium et aussi dans cette publication avec le chlorure de magnésium.

Rotterdam, septembre 1901.

LA FORMATION DE L'ANHYDRITE NATURELLE ET LE RÔLE DU TEMPS DANS LES TRANSFORMATIONS CHIMIQUES

PAR

J. H. VAN 'T HOFF.

En étudiant les conditions de formation des différents composés salins que contiennent les dépôts maritimes naturels, un phénomène particulier ne tarde pas à s'offrir, qui joue un rôle principal dans l'explication des formations géologiques. C'est l'extrême lenteur avec laquelle certains équilibres s'établissent. Elle cause que même après des années on peut obtenir des indications absolument erronées sur la nature des composés stables dans des conditions données et que dans quelques cas, sans les indications géologiques, on n'aboutirait probablement jamais. C'est sous ce rapport que les indications géologiques sont d'une certaine valeur pour la chimie pure.

Ayant rencontré cet obstacle dans un des cas bien marqués, savoir dans l'étude de la formation de l'anhydrite naturelle et ayant réussi à entrevoir jusqu' à un certain degré la nature des substances qui offrent la particularité en question, je résume dans ce qui suit la recherche spéciale en indiquant ensuite le point de vue plus général auquel elles ont conduit.

La particularité en question se montre clairement en comparant les difficultés qu' offre l'étude d'un composé comme la carnallite avec celles qu'on rencontre dans l'étude de l'anhydrite. Avec la carnallite tout marche d'une manière régulière; le composé se forme dans les conditions favorables à sa formation, quelque sursaturation peut la ralentir mais les moyens ordinaires suffisent à vaincre cet obstacle et les limites d'existance du composé se dévoilent à mesure qu' on les cherche. Avec l'anhydrite au contraire rien ne marche, elle ne se forme pas lorsqu'elle le

devrait, elle ne se dépose pas des solutions même, en l'ajoutant, elle ne se dissout pas lorsqu' elle le pourrait et toutes les belles méthodes dont on dispose pour déterminer les points fondamentaux dans de telles recherches, les points de transition, restent infructueuses; c'est ainsi que l'étude de ce composé m'a coûté bientôt cinq ans avec la collaboration précieuse des Drs. DONNAN, ARMSTRONG, HINRICHSEN et WEIGERT.

Comme conséquence de cette particularité dans la formation de l'anhydrite les recherches antérieures [1]) ont fourni des indications confuses et contradictoires. La présomption qu' une forte pression a produit la formation de l'anhydrite a été infirmée et, quant à la température, la seule indication précise est celle de HOPPE-SEYLER, qui trouva qu' une solution saturée du chlorure de sodium transforme le gypse $Ca\,SO_4 .\ 2\ H_2\,O$ vers 125°—130° en anhydrite $Ca\,SO_4$, avec production intermédiaire d'un sémihydrate particulier $(Ca\,SO_4)_2\ H_2O$, tandis qu' à la température ordinaire l'inverse a lieu. Or cette température élevée offre une difficulté sérieuse dans l'explication de la formation de l'anhydrite naturelle, en particulier de celui qui s'est déposé de l'eau douce.

En abordant le problème par les méthodes ordinaires, il n' a été possible de le résoudre que grâce à des artifices spéciaux et en étudiant l'une après l'autre la formation du sémihydrate, de l'anhydrite soluble et de l'anhydrite ordinaire.

I. FORMATION DU SÉMIHYDRATE $(Ca\,SO_4)_2\ H_2O$.

Le principe qui a présidé à toute notre étude a été que la déshydratation d'un hydrate donné se produit lorsque ce dernier se trouve en contact avec un milieu où la tension de vapeur d'eau est inférieure à celle que l'hydrate peut produire.

La première expérience, exécutée avec M. DONNAN, a donc été la détermination de la tension maximale de l'eau de cristallisation du gypse en se servant du tensimètre de BREMER—FROWEIN. Or même à 72° les indications, qui à l'ordinaire s'établissent d'une manière parfaitement constante au bout de quelques heures, sont restés douteuses même après plus d'un mois, donnant d'abord une valeur croissante, un maximum

[1]) Résumées par M. VATER, Sitzungsber. der Kön. preuss. Akademie, 1899, 810.

de 246 mm. au bout de dix jours, qui n'est pas très-éloigné de la tension maximale de l'eau (254 mm.), diminuant ensuite a une valeur minimale de 186 mm. au bout de quarante jours sans garantie que c'est là la valeur définitive.

Reprenant ces recherches avec M. Armstrong, nous sommes partis d'une observation que j'avais faite antérieurement [1]) et qui consiste en ce que le gypse naturel en lames transparentes, mis en contact avec l'acide sulfurique à différente concentration, perd sa transparence en se déshydratant dans les acides concentrés, tandis qu'il reste clair dans les autres. Une détermination exacte de l'acide limite à température connue donnerait la tension maximale du gypse, égale dans ces conditions à celle de l'acide qu' a déterminé Regnault. Seulement aussi dans cette observation l'action retardatrice rendit toute décision impossible, parce que les lames d'abord claires perdirent peu à peu leur transparence, l'une au bout de quelques j ours, une autre plus tard et ainsi de suite. Une dernière tentative pour obtenir cet acide limite en agitant à température constante un acide concentré avec le gypse, un acide trop dilué avec le gypse déshydraté, échoua pour les mêmes raisons.

Ces essais infructueux firent recourir à deux moyens efficaces pour accélérer les transformations en question, augmenter la surface du solide et ajouter un dissolvant. En effet, en prenant le gypse précipité au lieu du gypse naturel et des solutions aqueuses d'électrolytes dissolvant le gypse, c'est à dire ceux qui n'ont pas d'ion en commun avec lui ni l'attaquent chimiquement, les phénomènes reçurent une netteté inattendue et le premier des trois problèmes, la formation du sémihydrate, put être résolu d'une manière complète.

D'abord une méthode très facile pour obtenir le sémihydrate bien cristallisé fut trouvée dans le traitement du gypse avec l'acide nitrique à température un peu élevé et éloignant ensuite l'acide nitrique par filtration et évaporation au bain marée.

Ensuite la détermination de la tension devint possible en employant les chlorures de sodium et de magnésium d'une manière spéciale.

A. Température à laquelle la tension de l'eau du gypse atteint une atmosphère dans la formation du sémihydrate (101°,5).

---

[1]) Bancroft, Phys. Review 1896, 413.

Déjà des observations antérieures avaient indiqué que vers 100° la tension de l'eau du gypse atteint une atmosphère. M. LESCOEUR [1]) trouva à 100° des valeurs variant entre 670 et 617 mm. et M. LE CHATELIER [2]) évalua la température en question à 110°, renonçant à une détermination exacte en vertu de la lenteur avec laquelle l'équilibre s'établit.

Ayant constaté que le gypse se transforme en effet en sémihydrate dans une solution bouillante de chlorure de magnésie à 110°, nous avons observé la même transformation à température plus basse, même à 103° dans une solution bouillante de chlorure de sodium. L'eau bouillante ne la produisit pas et c'est alors avec l'appareil de BECKMANN que la température exacte, située par conséquent entre 100° et 103° a été déterminée.

En ajoutant à un mélange de 20 Gr. d'eau et de 10 Gr. de gypse des quantités croissantes de chlorure de sodium le point d'ébullition s'élève d'abord pour rester stationnaire ensuite, nonobstant l'addition de quantités nouvelles du sel.

Cette constance indique la température à laquelle l'eau du gypse atteint la pression barométrique (758,8 mm.) et se transforme en sémihydrate:

Chlorure de sodium ajouté en grammes.	Point d'ébullition sous 758,8 mm.	
0	99°95	
1	100°95	
1,5	101°71	descend jusqu' à **101°45**
1,7	101°63	„ „ „
2	101°85	
2,8	103°05	
3,3	103°85	

le calcul indique que l'état stationnaire se prolonge jusqu' à transformation totale du gypse. En ajoutant ensuite de l'eau le phénomène inverse fut observé et la même température stationnaire:

---

[1]) Recherches sur la dissociation des hydrates salins, 1888, 115.

[2]) Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques, 1887, 6.

Eau ajouté en cm.³	Point d'ébullition sous 758,8 mm.
0	102°65
1	102°45
2½	102°23
5½	101°95
7	101°81
9	101°65
11	101°53
13	**101°45**
15	**101°45**
16	**101°45**
17	101°43
20	101°15
23	100°85

Nous avons donc réussi à rendre le phénomène nettement réversible et prouvé que l'eau du gypse atteint à 101°45 une tension maximale de 758,8 mm.

B. Tension maximale en-dessous de 101°5.

Point d'ébullition à pression inférieure. Des expériences, analogues à celles décrites plus haut, furent exécutées sous pression inférieure avec des solutions de chlorure de sodium et donnèrent de la même manière :

Pression à 82°75 : 319,8 Mm.
„ „ 77°1 : 238,4 „

Le chlorure de sodium, déjà à peu près en solution saturée dans la dernière expérience, ne permet pas l'observation à température inférieure, le chlorure de magnésie le permettrait, mais l'ébullition irrégulière dans ces circonstances rend le résultat incertain.

Tensimètre de Bremer-Frowein. L'avantage obtenu par l'emploi des liquides dissolvants, nous fit revenir au tensimètre ordinaire, en employant cette fois un mélange de gypse précipité et de sémihydrate, humecté par une solution de chlorure de magnésie, saturée à froid.

Cette fois on réussit à obtenir à 50° le résultat dans une semaine:

Durée en jours:	1	3	4	6	7	8	9	10	11
Pression en mm.	39	44	46,5	48	49,5	49,5	49,5	49,5	49,5

Enfin on réussit de la même manière pour la température de 25° en humectant cette fois avec une solution de chlorure de magnésie convenablement choisie entre les deux $Mg\ Cl_2$ 11,2 H_2O et $Mg\ Cl_2$ 10,8 H_2O dont la première transforme peu à peu à 25° le sémihydrate en gypse, tandis que la seconde agit d'une manière inverse. Dans quatre jours l'équilibre s'établit:

Pression à 25° : 9,1 mm.

De la même manière on obtient:

Pression à 17° : 4,99 mm.

C. Relation entre la tension et la température.

Pour réunir les observations citées, les contrôler et les appliquer nous avons fait usage de la formule:

$$\frac{d\,l\,p}{d\,T} = \frac{q}{2\,T^2}$$

qui relie la variation de la pression p à la température absolue T et la chaleur d'évaporation de 18 kilogrammes d'eau q.

Pour l'eau elle-même cette formule prend la forme:

$$\frac{d\,l\,p_e}{d\,T} = \frac{q_e}{2\,T^2}$$

p_e et q_e ayant rapport à l'eau.

Pour le gypse on obtient:

$$\frac{d\,l\,p_g}{d\,T} = \frac{q_g}{2\,T^2}$$

p_g et q_g ayant rapport an gypse.

La soustraction des deux formules produit:

$$\frac{d\, l\frac{p_g}{p_e}}{d\,T} = \frac{q_g - q_e}{2\,T^2} = \frac{q}{2\,T^2}$$

dans laquelle q représente la chaleur d'hydratation du gypse pour 18 kg. d'eau. Admettant cette valeur constante, l'intégration donne:

$$l\frac{p_g}{p_e} = -\frac{q}{2\,T} + \text{const.}$$

formule, qui permet de réunir nos résultats, partant de deux observations. On obtient ainsi:

$$log\ p_g = log\ p_e + 1{,}493 - \frac{567{,}7}{t + 273}$$

et en y comparant les valeurs trouvées:

Température.	Tension trouvée.	Tension calculée.	Auteur.
17°	4,99	4,94	ARMSTRONG.
20°	2,8—12	6,24	LESCOEUR.
25°	9,1	(9,1)	ARMSTROG.
48°8	45,4	46,4	WEIGERT [1])
50°	49,5	49,96	ARMSTRONG.
60°	89,5	91,4	WEIGERT. [1])
72°	186,3	179	Donnan.
”	179,8	”	WEIGERT. [1])
77°1	238,5	234,8	ARMSTROGN.
82°75	319,8	312,8	”
100°	670—716	710,8	LESCOEUR.
101°45	758,8	(758,8)	ARMSTRONG.

[1]) Expériences décrites plus loin.

Par conséquent les valeurs calculées se trouvent entre les limites indiquées par M. LESCOEUR, tandis que M. DONNAN n'était pas loin de la valeur exacte, un peu au-dessus comme s'expliquera plus tard. Les légères déviations dans les expériences d'ébullition exécutées sous pression inférieure peuvent être dues aux irrégularités dans l'ébullition on à l'admission de constance dans la valeur q. Une correction sous ce dernier rapport améliore la concordance, mais peut-être le degré d'exactitude des observations ne correspond pas à un calcul si minutieux. Aussi notre formule a plutôt servi comme directive dans les observations ultérieures.

D. Point de transition du gypse à 107° sous 970 mm. de pression.

Une conséquence immédiate de la formule citée plus haut consiste en ce que à une température, donnée par la relation:

$$1{,}493 = \frac{567{,}7}{273 + t} \text{ d'où } t = 107^\circ 2$$

on obtient:

$$p_g = p_e$$

c'est-à-dire qu'à 107°2 la tension de l'eau du gypse atteint celle de l'eau pour la dépasser au-dessus de 107°2. Or, comme la solubilité du gypse est faible, au-dessus de cette température l'eau commencera à se séparer du gypse sous forme liquide (en chauffant toutefois en tube scellé) pour se recombiner en refroidissant, selon le symbole:

$$2\,CaSO_4 . 2\,H_2O \overset{107^\circ 2}{\rightleftarrows} (CaSO_4)_2\,H_2O + 3\,H_2O$$

c'est-à-dire que le phénomène de la prise du plâtre (le plâtre cuit commercial n'étant autre chose que le sémihydrate) sera renversée au-dessus de 107°2. Cette conséquence de la formule a été vérifiée à l'aide du dilatomètre, la transformation en question étant accompagnée d'un changement de volume considérable.

Rempli de gypse humide, avec le mercure comme liquide indicateur, et fermé en vue de la production d'une pression suffisante le dilatomètre indique la transformation cherchée à 120°, retardée comme il fallait s'y attendre. S'étant terminée, la transformation inverse fut produite jusqu'à

moitié en refroidissant. Ensuite l'observation de degré à degré au-dessus de 100° indiqua:

à 107°75 élévation régulière du niveau dans le tube capillaire de 6 mm. par heure;
à 106°75 descente régulière de 2 mm. par heure.

La température cherchée se trouve donc en effet vers 107° et peut être considérée comme point de fusion du gypse. Le point stationnaire de 128° que M. Le Châtelier observa en chauffant le gypse et qui dans la cuisson industrielle est située vers 130° n'est autre chose que ce point de transition, retardé de plus de 20°.

Il résulte encore de cette observation que la courbe de solubilité du gypse doit présenter vers 107° un point anguleux, correspondant à une diminution brusque dans la variation de la solubilité avec la température, qui était à peu près nulle. En présence de sels dissous ce point anguleux, comme aussi le point de transition s'abaisseront jusqu'à la température ou la tension de l'eau du gypse commence à dépasser celle de la solution. S'agit-il enfin de la présence de sels solides il faut considérer la tension de la solution saturée dans ces relations.

Ces conclusions ont été confirmées en tous points par des observations déjà faites ou nouvelles. Citons comme telles qu'à 76° le chlorure de sodium doit commencer à déshydrater le gypse; nous avons vu le sémihydrate se produire dès 77°. Ajoutons que la solution de chlorure de sodium à 20 % doit commencer à déshydrater le gypse à 93°; M.M. Tilden et Shenstone [1]) ont observé le point anguleux dans la courbe de solubilité entre 85° et 101°, tandis que nous avons vu le sémihydrate se produire dans ces conditions dès 95°.

II. FORMATION DE L'ANHYDRITE SOLUBLE ($CaSO_4$).

Etant donnée la température à laquelle le gypse perd trois quarts de son eau de cristallisation, il était naturel de s'attendre à une température plus élevée pour l'anhydrisation totale, règle qui jusqu' ici était

[1]) Royal Soc. Proc. 38, 333.

observée dans les cas les mieux étudiés. Ajoutons que pour le gypse M. Le Châtelier avait indiqué une deuxième température stationnaire dans le chauffage regulier du gypse, situé vers 163° et qu'il attribua à la perte de l'eau dans le sémihydrate.

Ayant pris cette observation comme point de départ, j'ai essayé en collaboration avec le Dr. Hinrichsen de la répéter, mais en vain; le thermomètre, plongé dans le gypse, n'a pas indiqué le point 163° tandis que celui situé vers 128° était très marqué, et le dilatomètre n'a pas montré un changement de volume comme il le faisait vers 107°. Toutefois nous ne voulons pas contredire que dans certaines conditions un phénomène de transition se produise dans le gypse ou ses dérivés déshydratés vers 163°, mais nous avons interrompu nos essais dans cette direction lorsque, d'une manière tout inattendue, nous reçûmes l'indication que la déshydratation totale du gypse commence, non pas au-dessus mais en-dessous de 107°; seulement, à cause d'un retard, le phénomène peut échapper ou plutôt ne se présente pas, de sorte que l'on n'observe autre chose que la transformation réciproque du gypse en sémihydrate. Pour observer cette déshydratation totale il faut donner au gypse une forme encore plus favorable à la transformation. Le moins approprié sous ce rapport est le gypse naturel, il ne nous a donné aucune indication satisfaisante; beaucoup meilleur déjà est le gypse précipité, qui nous a fourni les données pour la formation du sémihydrate; de beaucoup supérieur encore est le gypse comme on l'obtient par l'hydratation du plâtre cuit avec un grand excès d'eau, agitant et filtrant au bout d'une demi-heure, lorsque le microscope a indiqué la transformation totale.

Après dessication on obtient ainsi un gypse en aiguilles très-fines qui, avec les précautions convenables, montre la formation de l'anhydrite. Chauffé p. e. dans le dilatomètre en présence d'une solution saturée de chlorure de sodium avec ce sel en excès, le gypse précipité ne montre que la formation réversible du sémihydrate vers 76°; le gypse en aiguilles montre bientôt, dans les mêmes conditions, une transformation plus profonde, qui continue à se produire bien en-dessous de 76° et qui n'est autre chose que la déshydratation totale comme le montre l'analyse.

A. La tension de l'eau du gypse dans la formation de l'anhydrite soluble.

L'observation citée démontre que la formation de l'anhydrite précède

celle du sémihydrate, si l'on élimine les actions retardatrices; par conséquent il est nécessaire que la tension de l'eau du gypse dans la formation de l'anhydrite soit supérieure à celle dans la formation du sémihydrate. Celle-ci restait donc à déterminer, ce qui a été fait en collaboration avec le Dr. WEIGERT.

Observons que l'anhydrite se présente sous deux modifications, du moins il y a d'une part l'anhydrite naturelle, difficilement soluble, dont l'étude est le but de notre recherche. D'autre part cette anhydrite a été obtenue dans une modification soluble et nous avons commencé par étudier cette dernière lorsque l'étude de l'anhydrite naturelle nous était encore trop peu abordable. L'anhydrite soluble présente en effet un objet intermédiaire, offrant déjà la composition de l'anhydrite naturelle, mais présentant dans l'étude des conditions de son existence des obstacles moins sérieux en raison même de cette solubilité à laquelle correspond une facilité dans la transformation en gypse. Cette anhydrite soluble fait prise comme le plâtre et même plus vite.

L'anhydrite soluble se produit en chauffant vers 100° le gypse en aiguilles fines décrites plus haut. La facilité avec laquelle elle se transforme en gypse a été utilisée pour déterminer la tension cherchée à l'aide du tensimètre de BREMER-FROWEIN. L'un des réservoirs de ce tensimètre fut rempli d'anhydrite et était en communication avec un petit réservoir additionnel, contenant une quantité d'eau suffisante pour l'hydratation à moitié. Pendant l'évacuation du dilatomètre l'eau a été congelée. En observant à 72°, le tensimètre indiqua d'abord la tension maximale de l'eau, ensuite, en vertu de l'hydratation, cette pression diminua et devint constante en trois jours. Pour s'assurer que c'était bien la limite on a abaissé la température, produisant ainsi une hydratation plus complète, et on a observé ensuite à 72° à pression montante. Ajoutons que de la même manière la tension du gypse sémihydraté a été déterminée, tandis qu'un tensimètre différentiel (IV) donna directement les différences:

Température	Pression.				
	Gypse-anhydrite.		Gypse-sémihydrate.		
	I	II	III	IV	
72°	206,1	—	179,8(179)[1]		Pr. dim.
72°	204,6	204,9			„ mont.
60°	107,7	—	89,7(91,4)[1]	15,5	„ dim.
„	104,7	105,5	89,2	15,6	„ mont.
48°8	57,7	57,8	46,9(46,4)[1]	12	„ dim.
„	57,4	57,2	43,9	14,4	„ mont.
25°	14,3	14,2	9,6(9,1)[1]	3,9	„ dim.
15°3	7,3	7,5	—	2,5	„ „

Il est donc évident que la tension du mélange gypse-anhydrite est supérieure à celle du mélange gypse-sémihydrate, cas prévu par la théorie mais difficilement réalisable et réalisé ici pour la première fois. Ajoutons que la valeur trouvée dans l'expérience provisoire de M. DONNAN avec un gypse déshydraté entre 80° et 90° et qui contient probablement le sémihydrate et l'anhydrite a donné une valeur intermédiaire, 186,3 à 72°.

Nous avons réuni comme auparavant deux des données obtenues (105 mm. à 60° et 205 mm. à 72°) dans la formule:

$$l\frac{p_g}{p_e} = -\frac{q}{T} + \text{const.}$$

et obtenu l'expression suivante:

$$\log p_g = \log p_e + 1{,}41 - \frac{518{,}8}{t + 273}$$

B. Le deuxième point de transition du gypse au-dessous de 100°, avec production d'anhydrite soluble.

La pression de l'eau du gypse dans la production de l'anhydrite soluble étant connue, un deuxième point de transition, correspondant au symbole:

$$CaSO_4 . 2\,H_2O \rightleftarrows Ca\,SO_4 + 2\,H_2O$$

[1]) Valeur calculée d'après la formule citée plus haut.

peut être calculé en posant dans la formule dernièrement obtenue :

$$p_g = p_e$$

par conséquent

$$1{,}41 = \frac{518{,}8}{t + 273} \text{ d'où } t = 95^\circ$$

Cela établi, le dilatomètre a été appliqué de nouveau en vue d'une détermination directe, rempli cette fois avec le gypse humide produit par l'hydratation du plâtre commercial. Le mercure a été employé comme liquide indicateur et le dilatomètre a été fermé. La transformation cherchée commença à 105° continua à 100° et a pu être observée en-dessous de 100° même jusqu'à 90° dans une dilatation prolongée. Toutefois la transformation n'était pas réversible et pour cause: l'examen du contenu du dilatomètre, prouva la formation d'anhydrite insoluble et nous avons observé depuis qu'en contact avec des solutions aqueuses l'anhydrite soluble se transforme en anhydrite ordinaire, si les conditions ne permettant pas la formation du gypse. Ceci explique probablement aussi que la transformation dans le dilatomètre se produisit encore en-dessous de la température calculée mais le fait reste acquis que la déshydratation totale du gypse a lieu en-dessous de 100°.

C. La nature instable ou métastabile du sémihydrate $(Ca\,SO_4)_2 . H_2O$.

Il restait encore une conclusion à vérifier. Si la désydratation totale du gypse se produit plus facilement, c'est-à-dire à température plus basse, que la formation du sémihydrate, ce dernier composé doit avoir la tendance à se décomposer en gypse et anhydrit, d'après l'équation :

$$2\,(Ca\,SO_4)_2 . H_2O = Ca\,SO_4 . 2\,H_2O + 3\,Ca\,SO_4 .$$

C'est encore un fait inattendu au premier abord, ce sémihydrate n'étant autre chose que le plâtre cuit et un élément principal des dépôts solides dans les chaudières, qui n'ont pas les allures d'instabilité. Néanmoins la transformation prévue a pu être observée d'une manière décisive.

D'un côté, en le chauffant, le plâtre cuit subit une contraction nota-

ble, qui vers 90° est complète dans peu de jours; comme preuve que cette transformation produit le gypse elle est suivie de la dilatation lente que le gypse subit à cette température avec production d'anhydrite. Aussi après refroidissement les échantillons chauffés à 90° en tube scellé ont fait prise, preuve de la séparation préalable de l'eau. Enfin, tandis que le sémihydrate primitif (contenant 6,7 % d'eau) ne perd en le chauffant pendant 4 heures vers 100° que 1,7 % de son eau, le sémihydrate transformé en perd 5,4 % dans ces mêmes circonstances, c'est à peu près trois quarts de l'eau totale comme fait le gypse. Toutes ces observations prouvent la nature instable du sémihydrate et sont d'accord avec la présomption que sa transformation se produit en deux étapes, représentées par les équations:

$$2\,(Ca\,SO_4)_2 . H_2O = Ca\,SO_4 . 2\,H_2O + 3\,Ca\,SO_4 \text{ (contraction)}$$
$$Ca\,SO_4 . 2\,H_2O = Ca\,SO_4 + 2\,H_2O \text{ (dilatation).}$$

Ajoutons que le tensimètre contenant le sémihydrate offrait une indication analogue, surtout à la température la plus élevée de 72°; la tension de 180 mm. s'éleva de temps en temps brusquement pour atteindre à peu près la valeur de 205 mm. correspondant à la formation de l'anhydrite; au commencement ce phénomène n'était que passager et la tension primitive se réinstalla, mais au bout d'un chauffage prolongé la valeur primitive ne se rétablit plus et fait place peu à peu à la tension correspondant à la formation de l'anhydrite. Enfin nous avons pu signaler un changement analogue mais lent dans le plâtre commercial. Tandis qu'un échantillon récemment cuit ne perd dans 4 heures à 100° que 1,24% de son eau, des échantillons vieux, conservés à l'abri de l'humidité atmosphérique, en perdent jusqu'à 2% et davantage.

Il y a une dernière observation à ajouter qui explique les pressions très élevées, se rapprochant de celles de l'eau, observées par M. Donnan dans sa détermination provisoire. Il s'agit là de l'existence d'une troisième pression, correspondant à la transformation du sémihydrate en anhydrite; pression que nous indiquerons par p_3, tandis que celles qui ont été étudiées au chap. I, seront désignées par p_1 et p_2, soit:

$$2\,Ca\,SO_4 . 2\,H_2O \rightleftarrows (Ca\,SO_4)_2 . H_2O + 3\,H_2O \qquad p_1$$
$$Ca\,SO_4 . 2\,H_2O \rightleftarrows Ca\,SO_4 + 2\,H_2O \qquad p_2$$
$$(Ca\,SO_4)_2 . H_2O \rightleftarrows 2\,Ca\,SO_4 + H_2O \qquad p_3$$

Or, d'apres M. Ostwald, il y aura la relation:

$$p_3 = \frac{p_2^{\,4}}{p_1^{\,3}}$$

d'après laquelle on a, pour 72°:

$$p_1 = 179{,}8 \quad p_2 = 206{,}1 \text{ par conséquent } p_3 = 310$$

pression même supérieure à celle de l'eau, ce qui explique l'observation de M. Donnan. Cette pression devient supérieure à celle de l'eau au dessus de 47° où, s'il était possible d'exclure le gypse, se réaliserait un phénomène de transition, traduit par le symbole:

$$(Ca\,S\,O_4/_2 . H_2\,O \overset{47°}{\rightleftarrows} 2\; Ca\,S\,O_4 + H_2\,O$$

III. FORMATION DE L'ANHYDRITE NATURELLE.

Les conditions de formation de l'anhydrite soluble étant établies, il ne restait que la détermination de celles de l'anhydrite naturelle dont la production était attribuée souvent jusqu'ici à des températures assez élevées et qui se produit aussi ainsi en calcinant le plâtre. Seulement nos recherches ont prouvé que cette température élevée n'est nullement nécessaire si, comme dans les formations géologiques, l'action du temps intervient. L'étude de l'anhydrite soluble démontra déjà que la perte totale de l'eau se produit chez le gypse au-dessous de 100°; ensuite: comme cet anhydrite soluble est instable et se transforme en anhydrite ordinaire cette dernière se formera aux dépens du gypse ou au lieu de celui-ci à des températures encore inférieures.

La connaissance exacte de cette température nécessiterait celle des tensions de l'eau du gypse dans sa transformation en anhydrite naturelle cette fois, valeur qui résultera enfin des observations tensimétriques en train mais de longue durée [1]) et dont résulte jusqu'ici que cette

---

[1]) A 50° la pression surpasse 72 mm., tandis que pour l'anhydrite soluble elle est 63, pour le sêmihydrate 50.

troisième tension du gypse est encore supérieure à celles, qui ont été déterminées, comme il fallait s'y attendre.

Toutefois il a été possible d'avoir, sur la formation de l'anhydrite, une indication déjà assez précise en déterminant le point de transition du gypse avec formation d'anhydrite en présence du chlorure de sodium. Le meilleur résultat fut obtenu en remplissant le dilatomètre avec un mélange de plâtre cuit et de chlorure de sodium et en employant comme liquide indicateur une solution saturée de ce sel. A la température ordinaire la contraction se produit alors, due à l'hydratation. En chauffant ensuite vers 70° la transformation en anhydrite s'introduit. Une fois commencée elle continue d'une manière régulière même à 50°, comme le traduit l'élévation de niveau dans le tube capillaire:

Temps en jours.	0	6	13	19	29	38	46
Hauteur en mm.	95	$162\frac{1}{2}$	176	$187\frac{1}{2}$	$210\frac{1}{2}$	221	221

L'examen du contenu prouva la formation de l'anhydrite insoluble.

Un deuxième dilatomètre indiqua, après formation de l'anhydrite, la transformation réciproque à température ordinaire:

Temps en jours.	0	6	12	18	30	60
Hauteur en mm.	210	$184\frac{1}{2}$	176	162	120	65

L'examen du contenu démontre cette fois la formation du gypse.

Cela établi il ne reste qu'à rapprocher ces limites en appliquant les précautions qui accélèrent la transformation. Jusqu' ici nous avons pu observer la formation de l'anhydrite à 37° et celle du gypse à 25° de sorte que la température cherchée ne s'éloignera pas beaucoup de 30°, c'est à dire à une température qui est située 46° au-dessous de celle 76°, qui correspond à la production du sémihydrate en présence du chlorure de sodium.

La formation de l'anhydrite dans les dépôts salins n'a donc rien d'étonnant, surtout si l'on considère que les sels accessoires, sulfates et chlorures de potasse et de magnésie, abaisseront encore cette limite évaluée à 30°. Dans l'eau douce la formation nécessiterait une température d'environ 60°.

Ayant eu l'ocasion d'étudier les transformations d'un grand nombre de sels et de sels doubles, nous avons rencontré des ralentissements comme les présente l'anhydrite à plusieurs reprises et nous avons enfin réussi jusqu' à un certain degré à relier ce phénomène à la nature du composé. Ce n'est toutefois pas une loi précise dont il s'agit, mais une indication, qui dans des recherches ultérieures peut être d'une certaine valeur. Évidemment dans les vitesses de transformation, dont il s'agit, différents facteurs jouent un rôle, le degré de division du solide, sa solubilité, l'agitation, la température, peut-être aussi la dureté etc. Mais enfin une particularité nous a frappé, qui a permis de réunir plusieurs observations déjà faites pour les mettre sous un même point de vue. C'est la valence augmentante des groupes et des atomes dont se compose la substance qui paraît introduire sa résistance aux transformations.

Prenons d'abord les sels et les sels doubles et leurs hydrates.

Si l'acide est monobasique et le métal monoatomique, comme dans les chlorures, bromures, iodures, nitrates des métaux alcalins, les phénomènes de ralentissement ne se produisent guère à ce qu'il paraît. Ils s'introduisent dès que l'acide est bibasique ou le métal diatomique, mais sont éliminés assez facilement dans ces cas en introduisant la substance récalcitrante et dans cette catégorie rentrent par conséquent les phénomènes classiques de sursaturation, des sulfates et carbonates de soude, du chlorure de calcium etc. Dès que l'acide est bibasique et le métal diatomique ou l'acide monobasique et le métal triatomique, des phénomènes bien différents s'introduisent, les transformations ne se produisent plus dans les conditions favorables qu' au bout d'un temps qui se mesure en heures, en jours et même davantage. Il est difficile de comparer des cas qu'on n'a pas étudiés soi-même, mais il n'en reste pas moins des indications les plus diverses. C'est ainsi que les mêmes phénomènes de ralentissement qu'on rencontre chez l'anhydrite, M. Smith les retrouva chez la kiesérite ($Mg\,SO_4 . H_2O$); sa formation a échappé à tous ceux qui ont étudié la solubilité du sulphate de magnésie, toutefois la kiesérite peut se former dès 68°.

Le chromate de calcium ($Ca\,Cr\,O_4$) [1]) offre absolument les mêmes particularités et l'anhydrite, stable à la température ordinaire, ne se produit

---

[1]) Mylius et Wrochem, Arbeiten aus der phys. techn. Reichsanstalt, 111, 459.

pas aux dépens des hydrates même à 100°, tandis que sa solution n'est pas même saturée au bout d'un contact du sel avec l'eau pendant une demie année à température ordinaire. Ajoutons que l'étude du chlorure ferrique [1], métal du moins triatomique dans cette combinaison, se sépare de ses solutions sursaturées avec une lenteur très en contraste avec la facilité qu'on trouve sous ce rapport chez le chlorure de calcium et de magnésium. Mais le plus frappant exemple fournit peut-être le sulfate du thorium tétratomique [2]) où les phénomènes de ralentissement donnent aux composés une stabilité apparente non moins de 100° au-delà des limites de stabilité réelle.

Envisageons maintenant les sels doubles et les hydrates où un phénomène analogue se présente; aussitôt qu'ils contiennent un sel du troisième type (acide bibasique et métal biatomique) le ralentissement se manifeste; c'est ainsi qu'à M. van der Heyde [3]) a échappé la longbeinite $(SO_4)_3\, Mg_2\, K_2$ dans une recherche poursuivie au-delà de 100°, tandis que d'après M. Cottrell elle peut se former dès 70°. C'est ainsi que dans les recherches sur les sulfates et chlorures de magnésie et de potasse, poursuivies avec MM. Meyerhoffer et Loewenherz la kainite $SO_4 Mg . KCl . 3\, H_2O$ et la leonite $(SO_4\, Mg\, K_2 . 4\, H_2O$ ont d'abord échappé. Même peut-on aller plus loin et ajouter que la présence dans ces composés des sels du second ou du premier type et de l'eau, qui appartient au second, a une influence accélérante. Tous les sels doubles cités offrent bien moins de difficultés que la kiesérite et le ralentissement disparaît dans ce dernier sel à mesure qu'il s'hydrate, formant le hexa-, penta-, tétra- et heptahydrate chez lequel ce ralentissement a disparu, tandis qu'une détermination de la vitesse de dissolution indiquerait la diminution successive du ralentissement avec l'introduction de l'eau de cristallisation.

On est tenté d'ajouter des exemples analogues dans des composés bien différents parce qu'on en rencontre un peu partout.

Chez les éléments métalloïdes p. e. la première résistance sensible à la transformation se trouve chez les éléments biatomiques, l'oxygène et le soufre, qui tous deux peuvent se présenter dans une modification différente, l'ozone et le soufre plastique, quoiqu'évidemment instables

---

[1]) Bakhuis Roozeboom, Zeitschr. f. physik. Chem. 10, 477.
[2]) „ „ , ibid., 5, 198.
[3]) ibid., 12, 416.

tous les deux. Chez le phosphore triatomique ces modifications, phosphore ordinaire et phosphore rouge paraissent déjà stables toutes les deux, quoiqu'au fond cette stabilité ne soit qu'apparente chez le phosphore ordinaire, qui aussi se transforme dans des conditions favorables. Avec le carbone tétratomique enfin le dernier degré paraît atteint et le graphite, probablement instable, ne trahit pas du tout sa tendance à produire le diamant.

Ajoutons un autre exemple, qui dans ces derniers temps a attiré un intérêt plus général en introduisant la notion de „faux équilibre". Il s'agit des composés de l'hydrogène. Avec l'iode monoatomique cet élément se combine jusqu'à une certaine limite, dominée par les lois de l'équilibre chimique et ce cas forme même un sujet recherché dans l'étude de ces lois et de celles des vitesses de réaction parce que tout marche régulièrement. Avec le soufre et le sélénium biatomiques c'est bien autre chose. La combinaison p. e. se produit avec une telle lenteur que HELIER et PÉLABON ont même admis qu'elle se termine avant la limite d'équilibre réel. Il est vrai que M. BODENSTEIN [1]) a démontré que ce „faux équilibre" n'existe pas dans ce cas et qu'un temps prolongé produit la transformation théorique, mais il n'en reste pas moins le phénomène frappant de ralentissement, introduit par la diatomicité.

Une observation finale a rapport au carbone tétratomique pour rappeler que les combinaisons de cet élément à valence élevée sont caractérisées par une ténacité exceptionnelle, reconnue depuis longtemps. C'est même là la particularité fondamentale, qui a donné à la chimie organique avec ses dérivés multiples, ses isomères et ses polymères son caractère spéciale. Si l'on éliminait ce qui n'a qu'une stabilité apparente, il ne resterait probablement pas grande chose, mais les périodes géologiques mêmes paraissent insuffisantes, pour l'établissement dans ces cas de la stabilité réelle.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie, 30, 135.

SUR L'AMMONIUM

PAR

HENRI MOISSAN.

Les curieuses expériences de SEEBECK et de TROMSDORF, de BERZELIUS et de PONTIN, enfin celles D'HUMPHRY DAVY établirent l'existence d'un soi disant amalgame d'ammonium, sans en établir nettement la composition.

Les recherches de GAY LUSSAC et THÉNARD [1]) démontrèrent que cet amalgame renfermait deux volumes et demi d'ammoniac pour un volume d'hydrogène. En regardant l'ammonium comme le radical des sels ammoniacaux et en lui assignant pour Symbole „$Az H^4$" il doit renfermer 1 volume d'ammoniac double de celui de l'hydrogène d'après l'équation.

$$(Az H^4)^2 = 2 \ Az \ H^3 + H^2.$$

Les chiffres de GAY LUSSAC et THÉNARD s'éloignaient des conditions théoriques, ce qui n'est pas surprenant étant donné les difficultés de cette expérience.

LANDOLT [2]) après avoir préparé l'amalgame d'ammonium par électrolyse a établi que par sa décomposition, il donnait 2 vol. 15 à 2 vol. 40 de gaz ammoniac et 1 volume d'hydrogène. Mais il a fait remarquer que cet amalgame ne fournissait pas de double décomposition avec les sels de cuivre ou d'argent, qu'il différait des amalgames de potassium et de sodium et que, quoique renfermant le groupement $Az H^4$, il ne devait pas être considéré comme un véritable amalgame métallique. En réalité nous ne sommes pas beaucoup plus avancés aujourd'hui qu'au

---

[1]) GAY LUSSAC et THENARD. *Annales de chimie* (1) t, LXXIII; p. 197 (1809).
[2]) LANDOLT. *Annalen der chemie und pharm.* supp. t. VI, p. 346.

moment de la publication du mémoire de LANDOLT. Nous nous demandons encore si le gaz ammoniac et l'hydrogène sont combinés dans cet amalgame pour former l'ammonium $Az H^4$, ou si ces deux gaz sont simplement en émulsion dans le mercure.

De nombreuses recherches ont été faites sur ce sujet, et des mesures délicates ont été exécutées sans obtenir de conclusions bien nettes. En même temps, se poursuivaient des recherches intéressantes sur de nouveaux composés dont la formule semblait se rapprocher de celle de l'ammonium. WEYL [1]) avait indiqué dans un mémoire important qu'en faisant arriver de l'ammoniac liquéfié au contact du sodium ou du potassium il se produisait une combinaison mordorée qui était un veritable ammonium métallique de formule

$$Az H^3 . Na \text{ ou } Az H^3 . K.$$

L'étude de cette réaction fut reprise par SEELY [2]) puis par H. GORE [3]). Récemment M. JOANNIS [4]) a publié d'importantes recherches sur ce sujet.

Ce savant a obtenu à l'état de pureté les ammoniums de potassium et de sodium, il a déterminé leurs poids moléculaires :

$$(Az H^3 K)^2 \text{ et } (Az H^3 Na)^2$$

et leurs chaleurs de formation. Il a utilisé ensuite ces composés pour obtenir quelques alliages définis et il a étudié enfin, les réactions qu'ils fournissaient avec l'oxygène, l'oxyde de carbone, l'oxyde azoteux, l'oxyde azotique, et le phosphure d'hydrogène.

A la suite de ces travaux, M. JOANNIS considère le sodammonium et le potassammonium comme de véritables combinaisons correspondant bien à l'ammonium

$$(Az H^4)^2.$$

---

[1]) WEYL. *Annal. Physik und chem.* t. CXXI, p. 601 (1864) et t. CXXIII; p. 350; (1864).

[2]) SEELY, *Chemical News*, t. XXIII, p. 169.

[3]) GORE. *Proceedings Roy. Soc.* t. XX, p. 441; t. XXI, p. 140; (1873) et *Philosophical Mag.*, t. XLIV p. 315 (1872).

[4]) JOANNIS. *Comptes rendus* Ac. des Sc. de Paris. t. CIX, p. 900, 965; t. CX, p. 238; t. CXII, p. 337, 392; t. CXIII, p. 795; t. CXIV, p. 585; t. CXVI, p. 1370, 1518; t. CXVII, p. 713 et 1149 (1893).

SEELY avait regardé les liquides bleus obtenus par l'action du potassium et du sodium sur l'ammoniac liquéfié comme de simples solutions.

Enfin M. CADY [1]) a établi qu'une solution ammoniacale de sodammonium ne s'électrolyse pas sous l'action du courant et se présente comme un conducteur métallique dont la conductibilité croit avec la quantité de métal alcalin en solution.

D'autres travaux ont été poursuivis sur la solubilité de differents corps dans l'ammoniac liquéfié. Nous rappelerons sur ce sujet les études de SEELY, celles de GORE, et celles de FRANKLIN et KRAUSS. Enfin dans des expériences très curieuses C. FRENZEL [2]) reprenant la question à son véritable point de départ a recherché tout d'abord quelle était la conductibilité de l'ammoniac liquéfié. Il a montré par des expériences délicates que cette conductibilité diminuait avec la pureté de l'ammoniac et qu'elle était comparable à celle de l'eau. De plus il rappelle et discute les expériences très curieuses de différents savants qui établissent que l'ammoniac liquéfié possède un pouvoir d'ionisation comparable à celui de l'eau. En résumé, malgré ces études et d'autres recherches parmi lesquelles nous rappelerons celles de LE BLANC, de GOODVIN et de KAY THOMSON, de POCKLINGTON et de COHEN l'ammonium n'a pas encore été isolé.

En 1897 nous avons été amené par nos études sur les carbures métalliques à nous occuper des métaux ammoniums. Après avoir appris à préparer de l'ammoniac liquéfié bien exempt d'eau, nous avons fait quelques essais avec le sodammonium et le potassammonium; mais ces composés ne pouvant exister à l'état solide que sous pression, rendaient les expériences très difficiles à suivre. Nous avons alors preparé le lithiumammonium $(Az\, H^3\, Li)^2$ et le calciumammonium $(Az\, H^3)^4 Ca$ qui sont stables à la température et à la pression ordinaires. [3]) Poursuivant ensuite cette étude nous avons obtenu un ammonium organique [4]) le lithiummonométhylammonium, $(Az\, H^2\, CH^3\, Li)^2$. A la suite de ces premières recherches nous avons fait réagir l'acétylène sur les métaux ammonium et nous avons démontré qu'avec le sodammonium

---

[1]) CADY. *Journal phys. chem.*, t. I, p. 707. 1897.

[2]) C. FRENZEL. *Zeitschrift für electrochemie*, n⁰. 38; p. 477. (1900).

[3]) H. MOISSAN. *Comptes rendus*, Ac. des Sc. Paris; t. 127; p. 685 (1898).

[4]) H. MOISSAN. *Comptes rendus*, t. 128, p. 26 (1899).

par exemple on obtient à —40° une combinaison de carbure, de sodium et d'acétylène tandis qu'il se dégageait de l'éthylène.[1])

$$3\,C^2H^2 + 2\,AzH^3Na = C^2Na^2, C^2H^2 + 2\,AzH^3 + C^2H^4.$$

Cette expérience nous parait assez importante d'abord parce que c'est un exemple curieux d'hydrogénation de l'acétylène à —40° sans formation d'autres produits de polymérisation et surtout parce qu'elle paraît bien établir que le sodammonium est une combinaison. En effet M. BERTHELOT[2]) a demontré qu'en chauffant légèrement le sodium dans une atmosphère d'acétylène il se produisait de l'hydrogène, et une petite quantité de polymères acétyléniques. Nous avons établi que le sodium froid en présence du gaz acétylène à la température ordinaire fournissait du carbure de sodium et un dégagement de gaz hydrogène [3]). Cette réaction du sodammonium sur l'acétylène dans laquelle le sodium se comporte tout différemment de ce qu'il a donné à l'état de liberté semble bien démontrer que les métaux ammoniums sont de véritables combinaisons. Ces recherches sur l'ammonium sont poursuivies en ce moment de différents côtés et M. OTTO RUFF [4]) vient de publier des expériences intéressantes sur la non existence de l'ammonium dans l'électrolyse de l'iodure d'ammonium en solution dans l'ammoniac à la temperature de —95°.

Nous avions déjà essayé l'électrolyse du chlorure d'ammonium en solution dans l'ammoniac liquifié et nous avions obtenu des résultats comparables à ceux de M. OTTO RUFF sans avoir, du reste rien publié sur ce sujet.

Mais nous avons poursuivi en même temps un assez grand nombre d'expériences par voie chimique. Lorsque nous avons su préparer en grande quantité le calcium ammonium et le lithium ammonium nous avons utilisé la stabilité de ces composés à la température et à la pression ordinaire pour tenter quelques essais de préparation de l'ammonium.

---

[1]) H. MOISSAN. *Comptes rendus*, t. 127, p. 911.

[2]) BERTHELOT. *Ann. de ch. et de phys.* (4) t. IX, p. 385.

[3]) H. MOISSAN. *Comptes rendus*, t. 126, p. 302 (1898).

[4]) OTTO RUFF. *Berichte der Deutschen chemischen Geselschaft.* t. 34 p. 2604 (1901).

Il en est un qui paraissait très simple: action d'un hydracide sur un métal ammonium. Nous devions choisir un composé hydrogéné dégageant le moins de chaleur possible au moment de son dédoublement. Pour cela nous avons fait réagir l'hydrogène sulfuré sur le lithium ammonium.

L'expérience un peu délicate, parce que l'on doit éviter avec soin toute trace d'humidité peut se faire cependant dans un appareil très simple. Trois tubes de verre de 50 cm. de longueur contenant l'un l'ammoniac liquéfié au contact de fragments de potasse, le second de l'hydrogène sulfuré maintenu liquide par un abaissement de température suffisant au contact de chlorure de calcium anhydre et enfin le troisième, du fil de lithium absolument brillant. Ces trois tubes verticaux étaient mis en communication avec un tube horizontal fermé à l'une de ses extrémités et dont l'autre extrémité était reliée à une pompe à mercure, de façon à pouvoir faire le vide dans l'appareil et en même temps recueillir les gaz. Les tubes verticaux à hydrogène sulfuré liquide et à lithium portaient un robinet à trois voies à leur partie supérieure.

Au moyen de la pompe à mercure on faisait tout d'abord le vide sur le lithium qui avait été pesé au préalable. Pendant cette opération le tube à hydrogène sulfuré et le tube à ammoniac étaient maintenus à une température constante de —80°. On fermait ensuite le robinet du tube à lithium et on faisait le vide dans le tube qui contenait de l'ammoniac solide. Le tube à lithium était ensuite refroidi, puis mis en communication avec le tube à ammoniac. On laissait alors ce dernier s'échauffer lentement, puis l'ammoniac se liquéfiait et ne tardait pas à distiller dans le tube à lithium. Il se faisait ainsi du lithium ammonium à l'abri de l'oxygène et de l'humidité.

Lorsque tout le lithium était entré en solution en présence d'un excès d'ammoniac, on laissait se dégager par la pompe à mercure l'excès d'ammoniac du troisième tube. Puis au moyen de la même pompe on enlevait lentement l'excès d'ammoniac du tube à lithium ammonium.

La fin de cette réaction était annoncée par l'apparition d'une petite quantité de métal libre. On fermait alors la communication du tube lithium ammonium avec la pompe. On refroidissait ensuite le tube à hydrogène sulfuré à —90° de façon à solidifier ce composé puis on faisait le vide au-dessus.

Les deux tubes contenant le lithium ammonium et l'hydrogène sulfuré refroidi à —80° étaient ensuite mis en communication l'un avec

l'autre. En laissant la température s'élever lentement dans le tube qui contenait l'hydrogéne sulfuré liquéfié, ce composé ne tardait pas à distiller et à venir se condenser sur le lithium ammonium. On apercevait alors nettement l'hydrogène sulfuré liquéfié au milieu d'un étui de lithium ammonium solide. Dès qu'on laisse la température s'élever de quelques degrés, il se produit une réaction bien nette. Des points blancs se forment le long de la gaîne bleue du lithium ammonium et aussitôt un gaz se dégage. Aussitôt que la réaction est commencée, elle se poursuit lentement par suite du peu de solubilité apparente du composé sulfuré du lithium. Cependant la réaction est continue et finalement tout le lithium ammonium est décomposé. Pendant toute la durée de la réaction, des bulles de gaz se dégagent constamment, et traversent l'excès d'hydrogène sulfuré liquide. Aussitôt que la décomposition du lithium ammonium est complète le dégagement gazeux s'arrète.

Nous avons eu soin dès le début de la réaction de recueillir les gaz sur la petite cure de la pompe à mercure. Et lorsque la décomposition est complète on réunit le gaz des différentes éprouvettes après avoir fait le vide dans le tube où s'est passé la réaction. On traite la totalité de ce gaz par une solution alcaline pour absorber l'ammoniac et l'hydrogène sulfuré et nous nous sommes assuré ensuite par une analyse eudiométrique que le gaz résultant était de l'hydrogène pur.

Nous étions partis dans cette expérience d'un poids de lithium déterminé, nous avons mesuré finalement le volume d'hydrogène dégagé et des poids de matière mis en réaction, nous avons pu conclure que cette décomposition était représentée par l'équation suivante :

$$(Az\,H^3\,Li)^2 + H^2\,S = Li^2\,S + 2\,Az\,H^3 + H^2.$$

nous nous sommes assuré ensuite que la transformation du lithium ammonium en sulfure était complète.

En résumé, à une température comprise entre $-75°$ et $-70°$, l'hydrogène sulfuré liquide réagit sur le lithium ammonium, produit du sulfure de lithium, de l'ammoniac et de l'hydrogène libre. La molécule $(AzH^4)^n$ si elle se produit dans cette réaction n'a pas de stabilité à cette basse température et elle se dédouble en ammoniac et en hydrogène. Cette expérience répétée deux fois nous a donné les mêmes résultats.

Nous avons alors fait réagir l'hydrogène sulfuré liquide sur le cal-

cium ammonium et à la température d'ébullition de l'hydrogène sulfuré —73°, la même décomposition s'est produite. Il s'est formé du sulfure de calcium, et il s'est dégagé de l'hydrogène, l'ammoniac est resté à l'état liquide. D'après le poids de calcium pesé avant l'expérience et le volume d'hydrogène recueilli la réaction est représentée par la formule suivante [1]):

$$(Az\,H^3)^4\,Ca, 2\,Az\,H^3 + H^2\,S = Ca\,S + 6\,Az\,H^3 + H^2.$$

Il nous était impossible de poursuivre ces expériences à une température plus basse l'ammoniac étant solide à —75°.

L'hydrogène sulfuré liquide réagit donc à —73° sur le lithium ammonium et le calcium ammonium avec dégagement d'ammoniac et d'hydrogène.

L'ammonium, qui d'ailleurs ne représente qu'une conception théorique destinée à unifier quelques formules, ne semble pas exister d'après nos réactions chimiques à la température de —73° en présence de l'hydrogène sulfuré liquide.

---

[1]) En présence d'un excès d'ammoniac le calcium ammonium $(AzH^3)^4\,Ca$ fournit le composé $(AzH^3)^4\,Ca$, $2\,Az\,H^3$.

ZUR THERMODYNAMIK UNGESÄTTIGTER LÖSUNGEN

VON

N. SCHILLER.

Einleitung.

Die vorliegende Untersuchung bietet eine Behandlung der thermodynamischen Hauptaufgabe für ungesättigte Lösungen nach derselben Methode dar, die von mir schon auf den Fall gesättigter Lösungen angewandt wurde. [1]) Es wird nämlich im Nachfolgenden ein Rechnungsverfahren auseinandergesetzt, das zur Ermittelung des den betreffenden Fall characterisirenden thermodynamischen Coefficienten führt, und werden diejenigen aus unmittelbarer Erfahrung zu entnehmenden Angaben festgestellt, die für eine Bestimmung der erwähnten Coefficienten nothwendig sind.

Auf diese Weise wird zuerst der Fall behandelt, wo nur das Lösungsmittel sich verdampfen kann. Ausser den erhaltenen Ausdrücken der thermodynamischen Coefficienten sind dabei folgende Resultate zu erwähnen. Bezeichnet man durch σ das specifische Volumen des reinen Lösungsmittels unter einem Druck Π, der nicht kleiner als die Spannung des aus dem erwähnten Lösungsmittel sich zubildenden Dampfes sein darf, bezeichnet man weiter durch σ' das partiale specifische Volumen desselben Lösungsmittels für den Fall, wo es als Bestandtheil einer Lösung von der Concentration ζ hervortritt und den äusseren Druck $\Pi + q$ erleidet, wobei q den entsprechenden osmotischen Druck bezeichnet, so ergiebt sich:

$$\sigma' = \sigma (1 + \lambda_1 \zeta) \qquad (1)$$

[1]) *Ann. d. Phys.* B. 5. p. 326, 1901.

wobei λ_1 nur von Π und von der Temperatur abhängen kann. *Die Gleichung* (1) *besteht unabhängig vom etwaigem Ausdehnungsgesetz elastisch zusammendrückbarer Flüssigkeiten und von der Form der Beziehung, die zwischen dem osmotischen Druck und der Lösungsconcentration stattfindet.* Es lässt sich ausserdem beweisen, dass

$$\frac{\sigma'}{k'} = \frac{\sigma}{k}(1 + \rho\zeta) \tag{2}$$

sein muss, [1]) wobei k und k' die entsprechenden Elasticitätscoefficienten bezeichnen und die Constante ρ aus directer Erfahrung zu ermitteln ist. Bezeichnet man weiter durch p die Spannung des aus der Lösung sich entwickelnden Dampfes, durch σ'' — das specifische Volumen des letzteren, durch σ — das specifische Volumen des reinen Lösungsmittels unter dem Druck $\pi + p - q$, so dass

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{\sigma_0}{k}(\pi + p - q - p_0),$$

wobei der Druck π auf die Trennungsoberfläche der Lösung wirkt und p_0 den Werth von p für den Fall bezeichnet, wo $\pi = 0$, $q = 0$ ist, so ergiebt sich

$$\frac{\partial p}{\partial q} = -\frac{\sigma}{\sigma'' - \sigma},$$

woraus folgt:

$$p_0\,\sigma_0''\,lg\frac{p}{p_0} - \sigma_0(\pi + p - q - p_0) + \frac{\sigma_0}{2k}(\pi + p - q - p_0)^2 = 0. \tag{3}$$

Für den Fall wo zwei dampfbildenden Flüssigkeiten sich in einander auflösen, beachte man folgende Bezeichnungen. Es sei π ein Druck, der auf die Trennungsoberfläche zwischen der flüssigen Lösung und der aus derselben sich ausscheidenden Dampfmischung wirkt; p sei die Spannung der genannten Dampfmischung, σ'' und s'' seien die partialen specifischen Volumina der beiden Bestandtheile der letzteren, p_1 und p_2 seien die partialen Dampfspannungen, so dass $p = p_1 + p_2$, σ' und s' seien die partialen specifischen Volumina der beiden Bestandtheile der

---

[1]) Man beachte die nachfolgende Anmerkung zum § 1.

flüssigen Lösung, unter dem Druck $\pi + p$, q sei der osmotische Druck, den der gelöste Stoff s' in der Flüssigkeit σ' ausübt, ζ und ζ_1 seien die Concentrationen der Lösung und der Dampfmischung, so dass

$$\zeta = \frac{\sigma'}{s'}, \qquad \zeta_1 = \frac{\sigma''}{s''},$$

σ sei das specifische Volumen des reinen Lösungsmittels unter dem Druck $\pi + p - q$. Man kommt alsdann zu den folgenden Beziehungen:

$$\frac{\partial p_1}{\partial q} = -\frac{\sigma\left(1 - \frac{\sigma'}{\sigma''}\frac{\zeta_1}{\zeta}\right)}{\sigma'' - \sigma - (\sigma' - \sigma)\frac{\zeta_1}{\zeta}}, \quad \frac{\partial p_2}{\partial q} = \frac{\sigma\frac{\zeta_1}{\zeta}\left(1 - \frac{\sigma'}{\sigma''}\right)}{\sigma'' - \sigma - (\sigma' - \sigma)\frac{\zeta_1}{\zeta}}, \tag{4}$$

indem $d\pi = 0$ vorausgezetzt wird, und

$$\frac{\partial p_1}{\partial \pi} = \frac{\sigma}{\sigma'' - \sigma - (\sigma' - \sigma)\frac{\zeta_1}{\zeta}}, \quad \frac{\partial p_2}{\partial \pi} = \frac{(\sigma' - \sigma)\frac{\zeta_1}{\zeta}}{\sigma'' - \sigma - (\sigma' - \sigma)\frac{\zeta_1}{\zeta}}, \tag{5}$$

indem $dq = 0$ vorausgezetzt wird.

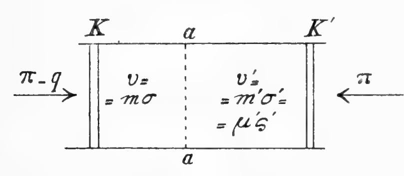
Die Integrale der Gleichungen (4) und (5) werden im Nachfolgenden durch die Ausdrücke (230) und (249) mit genügender Genauigkeit dargestellt. Vernachlässigt man aber die Flüssigkeitsausdehnung, so erhält man die einfacheren Formeln:

$$p_2 = \gamma q, \qquad p_0 \sigma_0'' \, lg \frac{p_1}{p_0} - \sigma_0 (\pi + p_1 + p_2 - q - p_0) = 0, \tag{6}$$

wobei γ nur von der Temperatur abhängt und p_0 die Dampfspannung des reinen Lösungsmittels bezeichnet. Die erstere der oben angeführten Gleichungen entspricht dem HENRY'schen Gasabsorptionsgezetz. Die zweite Gleichung drückt aus, dass der osmotische Druck q und die partiale Dampfspannung p_2 auf den Dampf des Lösungsmittels in demselben Sinne wirken, wie zwei einander entgegengesetzten Trennungsoberflächendrücke.

Umkehrbarer Verdünnungsvorgang.

§ 1. Man stelle sich zwei Volumenräume v und v' vor, die mittelst einer halbdurchdringlichen Membran von einander getrennt und mittelst zwei beweglicher Kolben K und K' von Aussen abgeschlossen sind (vgl. die beistehende Figur). Der Raum v enthält ein reines Lösungsmittel; im Raume v' befindet sich eine Lösung. Durch passende Verschiebungen der beiden beweglichen Kolben kann die Concentration der Lösung beliebig geändert werden. Ausserdem können die an den beiden Kolben angebrachten äusseren Druckkräfte die Flüssigkeiten in den Volumenräumen v und v' beliebig elastisch zusammendrücken. Wirkt ein Druck π auf jede Flächeneinheit des Kolben K', so muss ein kleinerer Druck $\pi—q$ auf jede Flächeneinheit des anderen Kolben K wirken, damit das Gleichgewicht erhalten werde, wobei q den der gegebenen Lösung entsprechenden osmotischen Druck bezeichnet. Der Druck $\pi—q$ darf aber die Spannung des aus dem reinen Lösungsmittel sich zuentwickelnden Dampfes nicht übertreffen.



Aendern sich die Volumengrössen v und v' um dv und dv', so wird gegen die äusseren Kräfte die Arbeit

$$dL = (\pi - q)\, dv + \pi\, dv' \tag{7}$$

geleistet, wobei die Zuwächse dv und dv' unabhängig von einander bleiben. Bezeichnet man durch m die Massenmenge des reinen Lösungsmittels im Raume v und betrachtet man v und v' als Functionen von zwei anderen unabhängigen Variabeln m und π und von der absoluten Temperatur θ, so kommt man zum folgenden Ausdruck für dL:

$$\begin{aligned} dL = &\left[(\pi - q)\frac{\partial v}{\partial m} + \pi \frac{\partial v'}{\partial m}\right] dm + \\ &+ \left[(\pi - q)\frac{\partial v}{\partial \pi} + \pi \frac{\partial v'}{\partial \pi}\right] d\pi + \\ &+ \left[(\pi - q)\frac{\partial v}{\partial \theta} + \pi \frac{\partial v'}{\partial \theta}\right] d\theta, \end{aligned} \tag{8}$$

und da für den Fall, wo $d\theta = 0$ ist, der Ausdruck (8) ein vollständiges Differential darstellen muss, so ist

$$\frac{\partial}{\partial \pi}\left[(\pi-q)\frac{\partial v}{\partial m}+\pi\frac{\partial v'}{\partial m}\right]=\frac{\partial}{\partial m}\left[(\pi-q)\frac{\partial v}{\partial \pi}+\pi\frac{\partial v'}{\partial \pi}\right],$$

woraus folgt:

$$\left(1-\frac{\partial q}{\partial \pi}\right)\frac{\partial v}{\partial m}+\frac{\partial v'}{\partial m}=-\frac{\partial q}{\partial m}\frac{\partial v}{\partial \pi}. \tag{9}$$

Man bezeichne durch σ das specifische Volumen des reinen Lösungsmittels unter dem Druck $\pi-q$, durch σ'— das partiale specifische Volumen desselben Lösungsmittels, während es als Bestandtheil der Lösung unter dem Druck π hervortritt, durch s'— das partiale specifische Volumen des in der Lösung aufgelösten Stoffs, durch μ'— die Massenmenge des letzteren, durch m'— die Massenmenge des im Raume v' sich befindenden Lösungsmittels, durch ζ— die Concentration der Lösung. Dann hat man:

$$v=m\sigma, \quad v'=m'\sigma'=\mu' s', \tag{10}$$

$$\zeta=\frac{\mu'}{m'}=\frac{\sigma'}{s'} \quad (11) \qquad q=q(s',\theta) \tag{12}$$

$$dm+dm'=0 \quad (13) \qquad \frac{\partial \zeta}{\partial m'}=-\frac{\partial \zeta}{\partial m}=-\frac{\zeta}{m'} \tag{14}$$

Führt man eine allgemeine Bezeichnung ω (resp. ω') für den auf jede Flächeneinheit der Grenzoberfläche einer Flüssigkeit wirkenden Druck ein, so muss das Vorhandensein folgender Functionalbeziehungen vorausgesetzt werden:

$$\sigma=\sigma(\omega,\theta), \qquad \omega=\pi-q, \tag{15}$$

$$\sigma'=\sigma'(\zeta,\omega',\theta), \qquad \omega'=\pi. \tag{16}$$

Aus den Gleichungen (10)—(16) berechnet man:

$$\frac{\partial \sigma'}{\partial \pi}=\frac{\partial \sigma'}{\partial \omega'}, \qquad \frac{\partial s'}{\partial \pi}=\frac{1}{\zeta}\frac{\partial \sigma'}{\partial \omega'}, \tag{17}$$

$$\frac{\partial \sigma'}{\partial m}=-\frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}\frac{\partial \zeta}{\partial m}=\frac{\zeta}{m'}\frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}, \tag{18}$$

$$\frac{\partial v'}{\partial m}=\sigma'\frac{\partial m'}{\partial m}+m'\frac{\partial \sigma'}{\partial m}=-\left(\sigma'-\zeta\frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}\right), \tag{19}$$

$$\frac{\partial v'}{\partial \pi}=\sigma'\frac{\partial v'}{\partial \omega'}, \tag{20}$$

$$\frac{\partial q}{\partial \pi} = \frac{\partial q}{\partial s'} \frac{\partial s'}{\partial \pi} = \frac{1}{\zeta} \frac{\partial q}{\partial s'} \frac{\partial \sigma'}{\partial \pi'} \tag{21}$$

$$\frac{\partial s'}{\partial m'} = \frac{1}{\mu'} \frac{\partial v'}{\partial m'} = -\frac{1}{\mu'}\left(\sigma' - \zeta \frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}\right), \tag{22}$$

$$\frac{\partial q}{\partial m} = \frac{\partial q}{\partial s'} \frac{\partial s'}{\partial m'} = -\frac{1}{\mu'}\left(\sigma' - \zeta \frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}\right) \frac{\partial q}{\partial s'}, \tag{23}$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial m} = \frac{\partial \sigma}{\partial \omega} \frac{\partial \omega}{\partial m} = -\frac{\partial \sigma}{\partial \omega} \frac{\partial q}{\partial m} = \frac{1}{\mu'}\left(\sigma' - \zeta \frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}\right) \frac{\partial q}{\partial s'} \frac{\partial \sigma}{\partial \omega}, \tag{24}$$

$$\frac{\partial v}{\partial \pi} = m \frac{\partial \sigma}{\partial \omega} \frac{\partial \omega}{\partial \pi} = m \frac{\partial \sigma}{\partial \omega}\left(1 - \frac{\partial q}{\partial \pi}\right) = m \frac{\partial \sigma}{\partial \omega}\left(1 - \frac{1}{\zeta} \frac{\partial q}{\partial s'} \frac{\partial \sigma'}{\partial \omega'}\right), \tag{25}$$

$$\frac{\partial v}{\partial m} = \sigma + m \frac{\partial \sigma}{\partial m} = \sigma + \frac{m}{\mu'}\left(\sigma' - \zeta \frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}\right) \frac{\partial q}{\partial s'} \frac{\partial \sigma}{\partial \omega'} \tag{26}$$

Demzufolge verwandelt sich die Formel (9) in:

$$\left(1 - \frac{\partial q}{\partial \pi}\right)\left(1 - \frac{m}{\mu'} \frac{\partial v'}{\partial m} \frac{\partial q}{\partial s'} \frac{\partial \sigma}{\partial \omega}\right) + \frac{\partial v'}{\partial m} = -\frac{m}{\mu'} \frac{\partial v'}{\partial m} \frac{\partial q}{\partial s'} \frac{\partial \sigma}{\partial \omega}\left(1 - \frac{\partial q}{\partial \pi}\right),$$

woraus man erhält:

$$\left(1 - \frac{1}{\zeta} \frac{\partial q}{\partial s'} \frac{\partial \sigma'}{\partial \omega'}\right) \sigma - \left(\sigma' - \zeta \frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}\right) = 0. \tag{27}$$

Es sei nun vorausgesetzt, dass die durch (14) und (15) angedeuteten Beziehungen folgenderweise sich darstellen lassen:

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{\sigma_0}{k} (\pi - q - p_0), \tag{15'}$$

$$\sigma' = \sigma'_0 - \frac{\sigma'_0}{k'} (\pi - p_0), \tag{16'}$$

wobei k und k' die entsprechenden Elasticitätscoefficienten, p_0 einen beliebig gewählten constanten Druck, σ_0 und σ_0' die diesem Drucke entsprechenden specifischen Volumina bezeichnen. Die Grössen σ_0' und k' sind dabei als Functionen von ζ zu betrachten und die höheren Potenzen von $1/k$ und $1/k'$ sind zu vernachlässigen. Dementsprechend ergiebt sich

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \omega} = -\frac{\sigma_0}{k}, \qquad \frac{\partial \sigma'}{\partial \omega'} = -\frac{\sigma'_0}{k'} \tag{28}$$

und die Gleichung (27) verwandelt sich in

$$\left(1+\frac{1}{\zeta}\frac{\partial q}{\partial s'}\frac{\sigma'_0}{k'}\right)\sigma-\left(\sigma'-\zeta\frac{\partial\sigma'}{\partial\zeta}\right)=0. \tag{29}$$

Differenzirt man die letzte Gleichung nach π und vernachlässigt man die Grössen von der Ordnung $1/k^2$, so erhält man:

$$-\frac{\sigma_0}{k}+\frac{\sigma'_0}{k'}-\zeta\frac{\partial}{\partial\zeta}\left(\frac{\sigma'_0}{k'}\right)=0, \tag{30}$$

woraus folgt:

$$\frac{\sigma'_0}{k'}-\frac{\sigma}{k}=C\zeta \quad \text{oder} \quad \frac{\sigma'_0}{k'}=\frac{\sigma_0}{k}(1+\rho\zeta), \tag{31}$$

wobei C und ρ von ζ und von π unabhängig sind.

Führt man nun dasjenige partiale specifische Volumen σ_1' des Lösungsmittels ein, das das letztere im Falle besitzt, wo die Lösung einen äusseren Druck p_0+q erleidet, so ist

$$\sigma'_1=\sigma_0'-\frac{\sigma_0'}{k'}q, \qquad \sigma'=\sigma'_1-\frac{\sigma'_0}{k'}(\pi-q-p_0) \tag{32}$$

zu setzen, woraus folgt:

$$\frac{\partial\sigma'}{\partial\zeta}=\frac{\partial\sigma'_1}{\partial\zeta}+\frac{\sigma'_0}{k'}\frac{\partial q}{\partial s'}\frac{\partial s'}{\partial\zeta}-(\pi-q-p_0)\frac{\partial}{\partial\zeta}\left(\frac{\sigma_0}{k'}\right),$$

und da

$$\frac{\partial s'}{\partial\zeta}=-\frac{1}{\zeta^2}\left(\sigma'-\zeta\frac{\partial\sigma'}{\partial\zeta}\right), \text{ so hat man:}$$

$$\left(1-\frac{1}{\zeta}\frac{\sigma'_0}{k'}\frac{\partial q}{\partial s'}\right)\left(\sigma'-\zeta\frac{\partial\sigma'}{\partial\zeta}\right)=$$

$$=\sigma'_1-\zeta\frac{\partial\sigma'_1}{\partial\zeta}-(\pi-q-p_0)\left(\frac{\sigma_0'}{k'}-\zeta\frac{\partial\frac{\sigma'_0}{k'}}{\partial\zeta}\right) \tag{32'}$$

Demzufolge lässt sich die Gleichung (27) in die folgende verwandeln, indem man die kleinen grössen zweiter Ordnung vernachlässigt und die Gleichungen (15)′ und (30) beachtet:

$$\sigma'_1 - \zeta \frac{\partial \sigma'_1}{\partial \zeta} = \sigma_0, \tag{33}$$

worauf folgt, indem man (32) beachtet:

$$\sigma'_1 = \sigma_0 (1 + \lambda \zeta), \tag{34}$$

$$\sigma'_0 = \sigma_0 (1 + \lambda \zeta) + (1 + \rho \zeta) \frac{\sigma_0}{k} q, \tag{34'}$$

wobei λ nur von p_0 und θ abhängen kann.

Anmerkung. Bei einer früheren Gelegenheit [1]) ergab sich aus der von mir angeführten Rechnung, dass

$$\frac{\sigma'_0}{k'} - \frac{\sigma_0}{k} = C \zeta^{\frac{1}{2}}$$

sein sollte. Die Abweichung vom oben angegebenen Resultat (31), die ich an dieser Stelle berichtigen muss, entstand dadurch, dass auf der zweiten Stufe des in der citirten Abhandlung betrachteten Kreisprocesses eine unendlich kleine Aenderung der dort vorkommenden Grösse σ/k nicht beachtet wurde, die aber gar nicht zu vernachlässigen war und für das Endresultat von Belang sein musste. Die Rechnung lässt sich leicht berichtigen, wenn man in die dortigen Formeln (20)—(24) statt σ/k.

$$\frac{\sigma}{k} + \frac{\partial}{\partial m}\left(\frac{\sigma}{k}\right) dm = \frac{\sigma}{k} - \frac{\zeta}{m} \frac{\partial}{\partial \zeta}\left(\frac{\sigma}{k}\right) dm$$

einsetzt. Dadurch verwandelt sich der Ausdruck (24) der citirten Abhandlung in

$$dL_2 = \left(\frac{\sigma}{2k} - \frac{\zeta}{m} \frac{\partial \left(\frac{\sigma}{2k}\right)}{\partial m} dm\right) [(\Pi + p_0 + q_0)^2 - p^2] (m + dm) +$$
$$+ (\Pi + p_0 + q_0) \frac{\sigma}{k} m \frac{\partial q_0}{\partial v} \left(\sigma - \zeta \frac{\partial \sigma}{\partial \zeta}\right) dm,$$

und in den Ausdruck (46) kommt noch ein Glied

---

[1]) *Arch. Néerl.* (2) 5 [Jubelband für H. A. LORENTZ]. S. 118. 1900.

$$-\zeta \frac{\partial \frac{\sigma}{k}}{\partial \zeta} (\Pi + p_0 + q_0)$$

hinein. Differenzirt man nun die auf diese Weise verbesserte Gleichung (46) nach Π, so erhält man anstatt (47):

$$\frac{\sigma}{k} - \zeta \frac{\partial \frac{\sigma}{k}}{\partial \zeta} = \frac{\sigma_0}{k_0},$$

was mit dem jetzt oben abgeleiteten Ausdruck (31), abgesehen von der etwas veränderten Bezeichnungsweise, vollständig zusammenstimmt. Dementsprechend muss auch die Gleichung (55) des citirten Aufsatzes berichtigt werden und es ergiebt sich alsdann:

$$\sigma_1 - \zeta \frac{\partial \sigma_1}{\partial \zeta} - \sigma_0 = 0,$$

was mit der oben neu abgeleiteten Gleichung (33) zusammenstimmt.

§ 2. Alle Beziehungen zwischen den thermodynamischen Grössen, die aus den Bedingungen sich ableiten lassen, dass die gegen die äusseren Kräfte geleistete Arbeit bei constanter Temperatur ein vollständiges Differential darstellen muss, können auch auf dem Wege der Betrachtung isothermischer Kreisprocesse erhalten werden, wobei die sämmtliche nach aussen geleistete Arbeit gleich Null gesetzt werden muss. Es soll im Nachfolgenden eine solche Rechnung beispielsweise ausgeführt werden, um wieder zu den Gleichungen (27) und (30) auf einem anderen Wege zu kommen. Man betrachte nämlich den folgenden isothermischen Kreisprocess.

a) Es trete eine Menge dm des reinen Lösungsmittels aus dem Volumenraum v hinaus in den Volumenraum v' hinein. Die nach aussen geleistete Arbeit ergiebt sich dabei, nach (8), gleich

$$dL_1 = -(\pi - q) \frac{\partial v}{\partial m} dm - \pi \frac{\partial v'}{\partial m} dm, \tag{35}$$

wobei θ und π constant bleiben. Beachtet man die Ausdrücke (19) und (26), (15)', (16)' und (28), so erhält man:

$$dL_1 = -(\pi - q)\left[\sigma - \left(\sigma' - \zeta\frac{\partial\sigma'}{\partial\zeta}\right)\frac{m}{\mu'}\frac{\sigma'_0}{k'}\frac{\partial q}{\partial s'}\right]dm + \\ + \left(\sigma' - \zeta\frac{\partial\sigma'}{\partial\zeta}\right)\pi\, dm. \qquad (36)$$

Dabei verwandeln sich m in $m—dm$, m' in $m'+dm'$, q in q_1, so dass nach (23):

$$q_1 = q - \frac{\partial q}{\partial m}dm = q + \frac{1}{\mu'}\left(\sigma' - \zeta\frac{\partial\sigma'}{\partial\zeta}\right)\frac{\partial q}{\partial s'}dm \qquad (37)$$

und ausserdem verwandeln sich σ, σ', ζ und σ_0'/k' entsprechend in σ_1, σ_1', ζ_1, σ_1'/k_1', so dass

$$\sigma_1 = \sigma - \frac{\partial\sigma}{\partial m}dm = \sigma + \frac{1}{\mu'}\left(\sigma' - \zeta\frac{\partial\sigma'}{\partial\zeta}\right)\frac{\sigma}{k}\frac{\partial q}{\partial s'}dm, \qquad (38)$$

$$\sigma_1' = \sigma' - \frac{\partial\sigma'}{\partial m}dm = \sigma' - \frac{\zeta}{m'}\frac{\partial\sigma'}{\partial\zeta}dm, \qquad (39)$$

$$\zeta_1 = \zeta - \frac{\zeta}{m_1}dm, \qquad (40)$$

$$\frac{\sigma_1'}{k_1'} = \frac{\sigma_0'}{k'} - \frac{\zeta}{m'}\frac{\partial\frac{\sigma_0'}{k'}}{\partial\zeta}dm. \qquad (41)$$

b) Darauf wird der Druck π um π_1 vergrössert. Die nach aussen geleistete Arbeit ergiebt sich gleich

$$L_2 = \int_{\pi}^{\pi+\pi_1}\left[(\pi - q)\frac{\partial v}{\partial\pi} + \pi\frac{\partial v'}{\partial\pi}\right]d\pi = \\ = -(m - dm)\int_{\pi}^{\pi+\pi_1}(\pi - q_1)\frac{\sigma_0}{k}d\pi - (m' + dm)\int_{\pi}^{\pi+\pi_1}\pi\left(\frac{\sigma_0}{k'} - \frac{\zeta}{m'}\frac{\partial\frac{\sigma_0'}{k'}}{\partial\zeta}dm\right)d\pi. \qquad (42)$$

Setzt man im ersten Integrale $\pi - q_1 = \omega$, so erhält man nach (21):

$$d\pi - \frac{\partial q_1}{\partial\pi}d\pi = d\pi + \frac{1}{\zeta_1}\frac{\sigma_1'}{k_1'}\frac{\partial q_1}{\partial s'}d\pi = d\omega,$$

$$d\pi = \left(1 - \frac{1}{\zeta_1}\frac{\sigma_1'}{k_1'}\frac{\partial q_1}{\partial s'}\right)d\omega. \qquad (43)$$

Demzufolge verwandelt sich das erste Integral des (42) in

$$\int_{\pi - q_1}^{\pi + \pi_1 - q_2} \frac{\sigma}{k}\left(1 - \frac{1}{\zeta_1}\frac{\sigma_1{}'}{k_1{}'}\frac{\partial q_1}{\partial s'}\right)\omega\, d\,\omega. \tag{44}$$

wobei

$$q_2 = q_1 + \frac{\partial q_1}{\partial \pi} d\pi = q_1 - \frac{1}{\zeta_1}\frac{\sigma_1{}'}{k_1{}'}\frac{\partial q_1}{\partial s'}\pi_1.$$

Führt man die Rechnung aus und vernachlässigt man die Grössen von der Ordnung $1/k^2$, $1/kk'$, $1/k'^2$, so erhält man:

$$L_2 = -(m - dm)\frac{\sigma_0}{2\,k}[(\pi + \pi_1 - q_2)^2 - (\pi - q_1)^2] -$$

$$-(m' - dm)\left(\frac{\sigma_0{}'}{2\,k} - \frac{\zeta}{m'}\frac{\partial \frac{\sigma_0{}'}{2k'}}{\partial \zeta}\right)[(\pi + \pi_1)^2 - \pi^2] =$$

$$= -m\frac{\sigma_0}{2\,k}[(\pi + \pi_1 - q)^2 - (\pi - q)^2 -$$

$$-2(\pi + \pi_1 - q)(q_2 - q) + 2(\pi - q)(q_1 - q)] -$$

$$-m'\left(\frac{\sigma_0{}'}{2\,k'} - \frac{\zeta}{m'}\frac{\partial \frac{\sigma_0{}'}{2\,k'}}{\partial \zeta}\right)[(\pi + \pi_1)^2 - \pi^2] +$$

$$+ dm\frac{\sigma_0}{2\,k}[(\pi + \pi_1 - q)^2 - (\pi - q)^2] - dm\frac{\sigma_0}{2\,k'}[(\pi + \pi_1)^2 - \pi^2]. \tag{46}$$

Dabei verwandeln sich q_1, σ_1, $\sigma_1{}'$ entsprechend in q_2, σ_2, σ'_2, so dass

$$\sigma_2{}' = \sigma_1{}' - \frac{\sigma_1{}'}{k_1{}'}\pi_1 = \sigma' - \frac{\zeta}{m'}\frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}dm - \frac{\sigma_0{}'}{k_1}\pi_1 \tag{47}$$

$$\sigma_2 = \sigma_1 - \frac{\sigma_1}{k}(\pi_1 - q_2 + q_1) =$$

$$= \sigma + \frac{1}{\mu'}\left(\sigma' - \zeta\frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}\right)\frac{\sigma_0}{k}\frac{\partial q}{\partial s'}dm - \frac{\sigma_0}{k}(\pi_1 - q_2 + q_1). \tag{48}$$

c) Auf der dritten Stufe des betrachteten Kreisprocesses tritt eine Menge dm des Lösungsmittels aus dem Raume v' hinaus wieder in den Raum v hinein. Die nach aussen geleistete Arbeit ergiebt sich gleich:

$$dL_3 = (\pi + \pi_1 - q_2)\left[\sigma_2 - \frac{\partial q_2}{\partial s'}\left(\sigma_2' - \zeta_1 \frac{\partial \sigma_2'}{\partial \zeta}\right)\frac{m}{\mu'}\frac{\sigma_1'}{k_1'}\right] dm -$$

$$-(\pi + \pi_1)\left(\sigma_2' - \zeta_1 \frac{\partial \sigma_2'}{\partial \zeta}\right) dm =$$

$$= \left(\pi + \pi_1 - q + \frac{1}{\zeta}\frac{\sigma_0'}{k'}\frac{\partial q}{\partial s'}\pi_1\right)\left[\sigma - \frac{\sigma_0}{k}\pi_1 - \left(\sigma_1 - \zeta\frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}\right)\frac{m}{\mu'}\frac{\sigma_0'}{k'}\right] dm -$$

$$-(\pi + \pi_1)\left[\sigma' - \zeta\frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta} - \pi_1\left(\frac{\sigma_0'}{k'} - \zeta\frac{\partial \frac{\sigma_0'}{k'}}{\partial \zeta}\right)\right] dm. \qquad (49)$$

Dabei verwandelt sich ζ_1 in ζ und aus den Werthen q_2, σ_2', σ_2 werden entsprechend

$$q_3 = q_2 - \frac{\partial q_2}{\partial s'}\frac{1}{\pi'}\left(\sigma_2' - \zeta_1 \frac{\partial \sigma_2'}{\partial \zeta}\right) dm = q - \frac{1}{\zeta}\frac{\partial q}{\partial s'}\frac{\sigma_0'}{k'}\pi_1, \qquad (50)$$

$$\sigma_3' = \sigma_2' + \frac{\zeta_1}{m'}\frac{\partial \sigma_2'}{\partial \zeta} dm = \zeta' - \frac{\sigma_0'}{k}\pi_1 - \frac{\zeta}{m'}\frac{\partial}{\partial \zeta}\left(\frac{\sigma_0'}{k'}\right)\pi_1\, dm, \qquad (51)$$

$$\sigma_3 = \sigma_2 - \frac{\sigma_0}{k}\frac{\partial q_2}{\partial s'}\frac{1}{\mu'}\left(\sigma_2' - \zeta_1\frac{\partial \sigma_2}{\partial \zeta}\right) dm = \sigma - \frac{\sigma_0}{k}(\pi_1 - q_2 + q_1). \qquad (52)$$

d) Auf der vierten und letzten Stufe des Kreisprocesses steigt der äussere Druck von der Grösse $\pi + \pi_1$ bis auf die Grösse π allmählig herab und somit kehrt das betrachtete thermodynamische System in seinen Anfangszustand zurück. Der Ausdruck für die dabei nach aussen geleistete Arbeit lässt sich auf dieselbe Weise berechnen, wie der Ausdruk L_2. Es ergiebt sich demzufolge

$$L_4 = -m\frac{\sigma_0}{2k}[\pi - q)^2 - (\pi + \pi_1 - q_3)^2] - m'\frac{\sigma_0}{2k'}[\pi^2 - (\pi + \pi_1)^2] =$$

$$= -m\frac{\sigma_0}{2k}[\pi - q)^2 - (\pi + \pi_1 - q)^2 + 2(\pi + \pi_1 - q)(q_3 - q)] -$$

$$-m'\frac{\sigma_0'}{2k'}[\pi^2 - (\pi + \pi_1)^2]. \qquad (53)$$

Aus (53) und (46) berechnet man:

$$L_2 + L_4 = -m\frac{\sigma_0}{2k}[2(\pi + \pi_1 - q)(q_3 - q_2) + 2(\pi - q)(q_1 - q)] +$$

$$+\zeta\frac{\partial}{\partial\zeta}\left(\frac{\sigma_0'}{2k'}\right)[(\pi+\pi_1)^2-\pi^2]\,dm+$$

$$+\frac{\sigma_0}{2k}[(\pi+\pi_1-q)^2-(\pi-q)^2]\,dm-\frac{\sigma_0'}{2k'}[(\pi+\pi_1)^2-\pi^2]\,dm=$$

$$=m\frac{\sigma_0}{k}\pi_1\frac{\partial q}{\partial s'}\frac{1}{\mu'}\left(\sigma'-\zeta\frac{\partial\sigma'}{\partial\zeta}\right)dm+\zeta\frac{\partial}{\partial\zeta}\left(\frac{\sigma_0'}{2k'}\right)[(\pi+\pi_1)^2-\pi^2]\,dm+$$

$$+\frac{\sigma_0}{2k}[(\pi+\pi_1-q)^2-(\pi-q)^2]\,dm-\frac{\sigma_0'}{2k'}[(\pi+\pi_1)^2-\pi_1{}^2]\,dm, \quad (54)$$

und

$$dL_1+dL_3=\Big\{-(\pi-q)\frac{\sigma_0}{k}\pi_1+\pi_1\left(1+\frac{1}{\zeta}\frac{\sigma_0'}{k'}\frac{\partial q}{\partial s'}\right)\sigma-\pi_1{}^2\frac{\sigma_0}{k}- \quad (55)$$

$$-\pi_1\left(1+\frac{m}{\mu'}\frac{\sigma_0'}{k'}\frac{\partial q}{\partial s'}\right)\left(\sigma'-\zeta\frac{\partial\sigma'}{\partial\zeta}\right)+\pi_1(\pi+\pi_1)\left(\frac{\sigma_0'}{k'}-\zeta\frac{\partial\frac{\sigma_0}{k'}}{\partial\zeta}\right)\Big\}\,dm.$$

Differenzirt man nun nach π_1 die Gleichung

$$L_2+L_4+dL_1+dL_3=0, \quad (56)$$

die dem zweiten thermodynamischen Hauptgesetze gemäss bestehen muss, so erhält man:

$$\left(\frac{\sigma_0'}{k'}-\zeta\frac{\partial}{\partial\zeta}\left(\frac{\sigma_0'}{k'}\right)-\frac{\sigma_0}{k}\right)\pi_1-\left(\sigma'-\zeta\frac{\partial\sigma'}{\partial\zeta}\right)+\left(1+\frac{1}{\zeta}\frac{\partial q}{\partial s'}\frac{\sigma_0'}{k}\right)\sigma=0. \quad (57)$$

Da aber alle in der obigen Gleichung vorkommenden Grössen unabhängig von π_1 bleiben so folgt:

$$\frac{\sigma_0'}{k'}-\zeta\frac{\partial}{\partial\zeta}\left(\frac{\sigma_0'}{k'}\right)=\frac{\sigma_0}{k}, \quad (58)$$

$$\left(1+\frac{1}{\zeta}\frac{\partial q}{\partial s'}\frac{\sigma_0'}{k'}\right)\sigma-\left(\sigma'-\zeta\frac{\partial\sigma'}{\partial\zeta}\right)=0, \quad (59)$$

was mit den Gleichungen (27) und (30) identisch ist. Was aber die Arbeitssumme (56) betrifft, so wird der entsprechende Ausdruck infolge der Gleichungen (58) und (59) identisch gleich Null.

§ 3. Nun wollen wir zur Berechnung der Wärmecapacitäten des betrachteten thermodynamischen Systems übergehen. Lässt sich die dem

System auf umkehrbarem Wege zugeführte und in mechanischen Einheiten ausgedrückte Wärmemenge dQ in der Form darstellen:

$$dQ = C\,d\theta + h_m\,dm + h_\pi\,d\pi. \tag{60}$$

und wird die nach aussen geleisten Arbeit in der Form

$$dL = P_m\,dm + P_\pi\,d\pi + K\,d\theta \tag{61}$$

gegeben, so werden bekanntlich die Wärmecapacitäten C, h_m und h_π durch die Gleichungen

$$\begin{aligned} h_m &= \theta\left(\frac{\partial P_m}{\partial \theta} - \frac{\partial K}{\partial m}\right), & h_\pi &= \theta\left(\frac{\partial P_\pi}{\partial \theta} - \frac{\partial K}{\partial \pi}\right), \\ \frac{\partial C}{\partial m} &= \theta\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\frac{h_m}{\theta}\right), & \frac{\partial C}{\partial \pi} &= \theta\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\frac{h_\pi}{\theta}\right) \end{aligned} \tag{62}$$

bestimmt. Beachtet man den Ausdruck (8), wodurch die Arbeit dL gegeben wird, so erhält man sogleich:

$$\begin{aligned} \frac{h_m}{\theta} &= \frac{\partial}{\partial \theta}\left[(\pi - q)\frac{\partial v}{\partial m} + \pi\frac{\partial v'}{\partial m}\right] - \frac{\partial}{\partial m}\left[(\pi - q)\frac{\partial v}{\partial \theta} - \pi\frac{\partial v'}{\partial \theta}\right] = \\ &= -\frac{\partial q}{\partial \theta}\frac{\partial v}{\partial m} + \frac{\partial q}{\partial m}\frac{\partial v}{\partial \theta}. \end{aligned} \tag{63}$$

Da aber

$$\frac{\partial q}{\partial \theta} = \frac{\partial q}{\partial s'}\frac{\partial s'}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial q}{\partial \theta}\right) = \frac{\partial q}{\partial s}\frac{1}{\mu'}\frac{\partial v'}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial q}{\partial \theta}\right) \tag{64}$$

und ausserdem

$$\frac{\partial v}{\partial \theta} = \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right) + \frac{\partial v}{\partial q}\frac{\partial q}{\partial \theta} = \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right) + m\frac{\sigma_0}{k}\left[\frac{\partial q}{\partial s'}\frac{1}{\mu'}\frac{\partial v'}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial q}{\partial \theta}\right)\right], \tag{65}$$

so erhält man, indem man auch die Ausdrücke (23) und (26) beachtet:

$$\frac{h_m}{\theta} = -\left[\frac{\partial q}{\partial s'}\frac{1}{\mu'}\frac{\partial v'}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial q}{\partial \theta}\right)\right]\sigma - \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)\frac{1}{\mu'}\left(\sigma' - \zeta\frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}\right)\frac{\partial q}{\partial s'}. \tag{66}$$

Benutzt man weiter die Gleichung (27), so ergiebt sich

$$\frac{h_m}{\theta} = -\left[\frac{1}{\mu'}\frac{\partial q}{\partial s'}\left(\frac{\partial v'}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)\left(1 + \frac{1}{\zeta}\frac{\sigma_0'}{k'}\frac{\partial q}{\partial s'}\right)\right) + \left(\frac{\partial q}{\partial \theta}\right)\right]\sigma, \tag{67}$$

wobei die Grösse

$$\frac{\partial v'}{\partial \theta} \frac{\sigma_0'}{k'}$$

vernachlässigt werden darf, da $\partial v / \partial \theta$ und $\partial v' / \partial \theta$ von derselben Grössenordnung sind, wie $1/k$ und $1/k'$.

Für den Fall, wo zwischen den Grössen q, s' und θ die Beziehung

$$q s' = R\theta$$

besteht, nimmt der Ausdruck (67) folgende Form an:

$$h_m = -q\sigma + \theta \frac{q}{v'} \left[\frac{\partial v'}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial v}{\partial \theta} \right) \right] \sigma. \tag{68}$$

Negativ genommen stellt die Grösse h_m die Verdünnungswärmecapacität für den Fall dar, wo die Lösung während des umkehrbaren Verdünningsprocesses unter einem constanten Druck π sich befindet. Das reine Lösungsmittel erleidet dagegen einen veränderlichen Druck $\pi - q$ im Raume v.

Im entgegengesetzten Falle, wo der Druck im Volumenraume v constant und gleich π bleibt, im Raume v' aber einen veränderlichen Werth $\pi + q$ hat, wird auch der Ausdruck für die entsprechende Verdünnungswärme von dem (67) verschieden, wie es im nachfolgenden Abschnitte gezeigt werden soll.

Auf ähnliche Weise wie oben berechnet man

$$\begin{aligned} \frac{h_\pi}{\theta} &= \frac{\partial}{\partial \theta} \left[(\pi - q) \frac{\partial v}{\partial \pi} + \pi \frac{\partial v'}{\partial \pi} \right] - \frac{\partial}{\partial \pi} \left[(\pi - q) \frac{\partial v}{\partial \theta} + \pi \frac{\partial v'}{\partial \theta} \right] = \\ &= -\frac{\partial q}{\partial \theta} \frac{\partial v}{\partial \pi} - \left(1 - \frac{\partial q}{\partial \pi} \right) \frac{\partial v}{\partial \theta} - \frac{\partial v'}{\partial \theta} \end{aligned} \tag{69}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{m\sigma_0}{k} \left[\frac{\partial q}{\partial s'} \frac{1}{\mu'} \frac{\partial v'}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial q}{\partial \theta} \right) \right] - \\ &\quad - \left(1 + \frac{1}{\zeta} \frac{\sigma_0'}{k} \frac{\partial q}{\partial s'} \right) \left[\left(\frac{\partial v}{\partial \theta} \right) + \frac{m\sigma_0}{k} \left(\frac{\partial q}{\partial s'} \frac{1}{\mu'} \frac{\partial v'}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial q}{\partial \theta} \right) \right) \right] - \frac{\partial v'}{\partial \theta}. \end{aligned}$$

Vernachlässigt man die sehr kleinen Grössen zweiter Ordnung, so erhält man einfach

$$\frac{h_\pi}{\theta} = -\left(\frac{\partial v}{\partial \theta} \right) - \frac{\partial v'}{\partial \theta}. \tag{70}$$

Zur Berechnung von C dienen die Gleichungen:

$$\frac{\partial}{\partial m}\left(\frac{C}{\theta}\right)=\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{h_m}{\theta}\right)=-\frac{\partial}{\partial\theta}\left\{\sigma\left[\frac{1}{\mu'}\frac{\partial q}{\partial s'}\left(\frac{\partial v'}{\partial\theta}+\left(\frac{\partial v}{\partial\theta}\right)\right)+\left(\frac{\partial q}{\partial\theta}\right)\right]\right\}, \tag{71}$$

$$\frac{\partial}{\partial\pi}\left(\frac{C}{\theta}\right)=\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{h_\pi}{\theta}\right)=-\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\frac{\partial v'}{\partial\theta}+\left(\frac{\partial v}{\partial\theta}\right)\right] \tag{72}$$

Da man aber

$$\frac{\partial^2 v}{\partial\theta^2}=\frac{\partial^2 v'}{\partial\theta^2}=0$$

annehmen darf, so folgt daraus, dass C als unabhängig von π betrachtet werden darf. Aus der Gleichung (71) erhält man, indem man $\partial\sigma/\partial\theta$, $\partial v/\partial\theta$ und $\partial v'/\partial\theta$ als sehr kleine Grössen erster Ordnung betrachtet:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial m}\left(\frac{C}{\theta}\right)=&-\left[\frac{1}{\mu'}\frac{\partial q}{\partial s'}\left(\frac{\partial v'}{\partial\theta}+\left(\frac{\partial v}{\partial\theta}\right)\right)+\left(\frac{\partial q}{\partial\theta}\right)\right]\times\\&\times\left[\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\theta}\right)+\frac{\sigma_0}{k}\left(\frac{1}{\mu'}\frac{\partial q}{\partial s'}\frac{\partial v'}{\partial\theta}+\left(\frac{\partial q}{\partial\theta}\right)\right)\right]\\&-\frac{1}{\mu'}\left[\frac{\partial^2 q}{\partial s'^2}\frac{1}{\mu'}\frac{\partial v'}{\partial\theta}+\left(\frac{\partial^2 q}{\partial\theta\,\partial s'}\right)\right]\left(\frac{\partial v'}{\partial\theta}+\left(\frac{\partial v}{\partial\theta}\right)\right)\sigma-\\&-\left(\frac{\partial^2 q}{\partial\theta\,\partial s'}\right)\frac{1}{\mu'}\frac{\partial v'}{\partial\theta}\sigma-\left(\frac{\partial^2 q}{\partial\theta^2}\right)\sigma=\\=&-\left(\frac{\partial q}{\partial\theta}\right)\left[\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\theta}\right)+\frac{\sigma_0}{k}\left(\frac{\partial q}{\partial\theta}\right)\right]-\\&-\frac{1}{\mu'}\left(\frac{\partial^2 q}{\partial\theta\,\partial s'}\right)\left(2\frac{\partial v'}{\partial\theta}+\left(\frac{\partial v}{\partial\theta}\right)\right)\sigma-\left(\frac{\partial^2 q}{\partial\theta^2}\right)\sigma.\end{aligned} \tag{73}$$

Damit man weitere Schlüsse aus der Gleichung (73) ziehen könnte, muss man die Abhängigkeit der rechten Seite der letzteren von m oder von ζ genauer ins Auge fassen.

Da nun

$$\frac{\partial v'}{\partial\theta}=m'\frac{\partial\sigma'}{\partial\theta},\quad\left(\frac{\partial v}{\partial\theta}\right)=m\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\theta}\right), \tag{74}$$

so kommt es zuerst darauf an die Grössen σ' und σ als Function von ζ

und von θ darzustellen. Beachtet man die Gleichungen (16)', (31) und (34)', so kommt man zum Ausdruck:

$$\sigma' = \sigma_0 (1 + \lambda\zeta) - \frac{\sigma_0}{k} (1 + \rho\zeta)(\pi - q - p_0), \tag{75}$$

wobei ausser q noch σ_0, λ, k und ρ als Functionen der Temperatur zu betrachten sind. Wir nehmen aber an, dass die Grössen

$$\frac{\partial \lambda}{\partial \theta},\ \frac{\partial}{\partial \theta}\left(\frac{\sigma_0}{k}\right),\ \rho,\ \lambda^2,\ \lambda \frac{\partial \sigma_0}{\partial \theta},\ \frac{\sigma_0}{k}\frac{\partial \sigma_0}{\partial \theta},\ \lambda \frac{\sigma_0}{k}$$

vernachlässigt werden dürfen. Unter dieser Voraussetzung hat man:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \theta}\right) = \frac{\partial \sigma_0}{\partial \theta},\quad \frac{\partial \sigma'}{\partial \theta} = \frac{\partial \sigma_0}{\partial \theta} + \frac{\sigma_0}{k}\left(\frac{\partial q}{\partial \theta}\right) \tag{76}$$

$$\frac{\partial}{\partial m}\left(\frac{C}{\theta}\right) = -\left(\frac{\partial q}{\partial \theta}\right)\left[\frac{\partial \sigma_0}{\partial \theta} + \frac{\sigma_0}{k}\left(\frac{\partial q}{\partial \theta}\right)\right] - \\ -\left(\frac{\partial^2 q}{\partial \theta^2}\right)\left[\sigma_0 - \frac{\sigma_0}{k}(\pi - q - p_0)\right] - \\ -\frac{1}{\mu'}\left(\frac{\partial^2 q}{\partial \theta \partial s'}\right)\left[2\, m' \frac{\partial \sigma_0}{\partial \theta} + 2\, m' \frac{\sigma_0}{k}\left(\frac{\partial q}{\partial \theta}\right) + m \frac{\partial \sigma_0}{\partial \theta}\right]\sigma_0. \tag{77}$$

Besteht nun die Beziehung

$$q s' = R\theta, \quad \text{d. h.} \quad q = \frac{R\theta}{\sigma'}\zeta \tag{78}$$

so erhält man, indem man

$$m + m' = M, \quad \frac{\partial \sigma_0}{\partial \theta} = \alpha \sigma_0 \tag{79}$$

setzt und nur die ersten Potenzen der kleinen Grössen erster Ordnung beibehält:

$$\frac{\partial}{\partial m}\left(\frac{C}{\theta}\right) = \frac{\zeta^2}{\mu'}\frac{\partial}{\partial \zeta}\left(\frac{C}{\theta}\right) = \frac{R}{\sigma_0}\zeta^2\left(\frac{R}{k} + \frac{M}{\mu'}\alpha\sigma_0\right), \tag{80}$$

woraus folgt:

$$\frac{C}{\theta} = \mu' \frac{R}{\sigma_0}\left(\frac{R}{k} + \frac{M}{\mu'}\alpha\sigma_0\right)\zeta + \frac{C_0}{\theta}, \tag{81}$$

wobei C_0 nur von der Temperatur abhängen kann.

§ 4. Wir wollen nun die thermodynamischen Vorgänge im betrachteten System vom neuen Gesichtspunkte aus untersuchen, indem wir zu den neuen unabhängigen Variabeln übergehen. Setzt man nämlich

$$\pi - q = \Pi \tag{82}$$

und betrachtet man Π statt π als eine neue unabhängige Variabele, so nimmt die nach aussen geleistete Arbeit folgende Form an:

$$\begin{aligned} dL = & \left[\Pi \frac{\partial v}{\partial m} + (\Pi + q)\frac{\partial v'}{\partial m}\right] dm + \\ & + \left[\Pi \frac{\partial v}{\partial \Pi} + (\Pi + q)\frac{\partial v'}{\partial \Pi}\right] d\Pi + \\ & + \left[\Pi \frac{\partial v}{\partial \theta} + (\Pi + q)\frac{\partial v'}{\partial \theta}\right] d\theta, \end{aligned} \tag{83}$$

und die der Gleichung (9) entsprechende Bedingung des vollständigen Differentials lässt sich in der Form

$$\frac{\partial v}{\partial m} + \left(1 + \frac{\partial q}{\partial \Pi}\right)\frac{\partial v'}{\partial m} = \frac{\partial q}{\partial m}\frac{\partial v'}{\partial \Pi} \tag{84}$$

schreiben. Beachtet man weiter, dass

$$\sigma = \sigma(\omega, \theta), \qquad \omega = \Pi, \tag{85}$$

$$\sigma' = \sigma'(\zeta, \omega', \theta) \qquad \omega' = \Pi + q, \tag{86}$$

so erhält man:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial m} = 0, \quad \frac{\partial v}{\partial m} = \sigma, \quad \frac{\partial v}{\partial \Pi} = \frac{\partial v}{\partial \omega} \tag{87}$$

$$\frac{\partial v'}{\partial m} = \sigma' \frac{\partial m'}{\partial m} + m' \frac{\partial \sigma'}{\partial m} = -\left(\sigma' - \zeta \frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}\right) \tag{88}$$

$$\frac{\partial v'}{\partial \Pi} = m' \frac{\partial \sigma'}{\partial \omega'}\frac{\partial \omega'}{\partial \Pi} = m' \frac{\partial \sigma'}{\partial \omega'}\left(1 + \frac{\partial q}{\partial \Pi}\right) = m' \frac{\partial \sigma'}{\partial \omega'}\left(1 + \frac{\partial q}{\partial s'}\frac{1}{\mu'}\frac{\partial v'}{\partial \Pi}\right); \tag{89}$$

$$\frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta} = \left(\frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}\right) + \frac{\partial \sigma'}{\partial \omega'}\frac{\partial \omega'}{\partial \zeta} = \left(\frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}\right) + \frac{\partial \sigma'}{\partial \omega'}\frac{\partial q}{\partial \zeta} \tag{90}$$

$$\frac{\partial q}{\partial \zeta} = -\frac{\partial q}{\partial s'}\frac{1}{\zeta}\left(\sigma' - \zeta \frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}\right), \tag{91}$$

$$\frac{\partial q}{\partial m} = -\frac{\partial q}{\partial s'}\frac{\partial s'}{\partial m} = -\frac{\partial q}{\partial s'}\frac{1}{\mu'}\frac{\partial v'}{\partial m} = -\frac{1}{\mu'}\left(\sigma' - \zeta\frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}\right). \tag{91}$$

Demzufolge verwandelt sich die Gleichung (84) in

$$\frac{\partial v}{\partial m} + \left(1 + \frac{\partial q}{\partial s'}\frac{1}{\mu'}\frac{\partial v'}{\partial \Pi}\right)\frac{\partial v'}{\partial m} = \frac{\partial q}{\partial s'}\frac{1}{\mu'}\frac{\partial v'}{\partial m}\frac{\partial v'}{\partial \Pi}$$

oder

$$\frac{\partial v}{\partial m} + \frac{\partial v'}{\partial m'} = \sigma - \left(\sigma' - \zeta\frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}\right) \tag{92}$$

woraus folgt:

$$\sigma' = \sigma(1 + \lambda_1 \zeta), \tag{93}$$

unabhängig davon, nach welchem Gesetze die Flüssigkeiten sich elastisch zusammen drücken lassen und welche Beziehung zwischen q und s' etwa bestehen möge. Es ist aber zu beachten, dass λ_1 für verschiedene Werthe von Π auch verschieden ausfallen muss.

Berücksichtigt man den Ausdruck (90), so lässt sich die Gleichung (92) in

$$\sigma' - \zeta\left(\frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}\right) = \sigma\left(1 - \frac{1}{\zeta}\frac{\partial q}{\partial s'}\frac{\partial \sigma'}{\partial \omega'}\right) = 0, \tag{92'}$$

transformiren, was mit der Gl. (27) identisch ist.

Setzt man die Werthe

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{\sigma_0}{k}(\Pi - p_0), \; \sigma' = \sigma'_0 - \frac{\sigma'_0}{k'}(\Pi + q - p_0) \tag{94}$$

in die Gleichung (92) ein und differenzirt man dieselbe nach Π, so erhält man wie früher:

$$-\frac{\sigma_0}{k} + \frac{\sigma'_0}{k'} - \zeta\frac{\partial}{\partial \zeta}\left(\frac{\sigma'_0}{k'}\right) = 0, \quad \frac{\sigma'_0}{k'} = \frac{\sigma_0}{k}(1 + \rho\zeta). \tag{95}$$

Die Beziehung zwischen λ_1 und Π wird gefunden, wenn man die Werthe (94) in die Gleichung (93) einsetzt und das Resultat mit der Gleichung (34)' vergleicht. Man erhält zuerst auf diese Weise:

$$\sigma_0' = \left[\sigma_0 - \frac{\sigma_0}{k}(\Pi - p_0)\right](1 + \lambda_1 \zeta) + \frac{\sigma_0}{k}(1 + \rho\zeta)(\Pi + q - p_0) \tag{96}$$

Anderseits ergiebt die Gleichung (34)':

$$\sigma_0' = \sigma_0 (1 + \lambda\zeta) + \frac{\sigma_0}{k}(1 + \rho\zeta) q. \tag{97}$$

Demzufolge erhält man:

$$\lambda_1 = \frac{\lambda - \frac{\Pi - p_0}{k}\rho}{1 - \frac{\Pi - p_0}{k}}. \tag{98}$$

Was nun die Berechnung der thermodynamischen Coefficienten im Ausdruck

$$dQ = C' d\theta + h'_m\, dm + h_\Pi\, d\Pi \tag{99}$$

betrifft, so ergiebt sich nach den Regeln (62):

$$\frac{h'_m}{\theta} = \frac{\partial q}{\partial \theta}\frac{\partial v'}{\partial m} - \frac{\partial q}{\partial m}\frac{\partial v'}{\partial \theta} \tag{100}$$

oder nachdem man (64), (88), (91) und (92) berücksichtigt:

$$\frac{h'_m}{\theta} = -\left(\frac{\partial q}{\partial s'}\frac{1}{\mu'}\frac{\partial v'}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial q}{\partial \theta}\right)\right)\left(\sigma' - \zeta\frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}\right) + \frac{1}{\mu'}\frac{\partial q}{\partial s'}\frac{\partial v'}{\partial \theta}\left(\sigma' - \zeta\frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}\right) =$$

$$= -\left(\frac{\partial q}{\partial \theta}\right)\left(\sigma' - \zeta\frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}\right) = -\left(\frac{\partial q}{\partial \theta}\right)\sigma \tag{101}$$

Für den Fall, wo $qs' = R\theta$, erhält man

$$h'_m = -q\sigma \tag{102}$$

Auf ähnliche Weise erhält man weiter:

$$\frac{h_\Pi}{\theta} = \frac{\partial q}{\partial \theta}\frac{\partial v'}{\partial \Pi} - \frac{\partial v}{\partial \theta} - \left(1 + \frac{\partial q}{\partial \Pi}\right)\frac{\partial v'}{\partial \theta} =$$

$$= -\left[\frac{\partial q}{\partial s'}\frac{1}{\mu'}\frac{\partial v'}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial q}{\partial \theta}\right)\right] m'\frac{\sigma'_0}{k'} - \frac{\partial v}{\partial \theta} - \left(1 - \frac{\partial q}{\partial s'}\frac{1}{\zeta}\frac{\sigma'_0}{k'}\right)\frac{\partial v'}{\partial \theta} =$$

$$= -\frac{\partial v'}{\partial \theta} - \frac{\partial v}{\partial \theta} - \left(\frac{\partial q}{\partial \theta}\right) m'\frac{\sigma'_0}{k'} =$$

$$= - \left[\left(\frac{\partial v'}{\partial \theta}\right) - \frac{m' \sigma_0}{k'} \left(\left(\frac{\partial q}{\partial \theta}\right) + \frac{\partial q}{\partial s'} \frac{1}{\mu'} \frac{\partial v'}{\partial \theta}\right)\right] - \frac{\partial v}{\partial \theta} =$$

$$= - \left(\frac{\partial v'}{\partial \theta}\right) - \frac{\partial v}{\partial \theta}, \tag{103}$$

und schliesslich:

$$\frac{\partial}{\partial m}\left(\frac{C'}{\theta}\right) = - \frac{\partial}{\partial \theta}\left[\left(\frac{\partial q}{\partial \theta}\right)\sigma\right] =$$

$$= - \left(\frac{\partial q}{\partial \theta}\right)\sigma - \sigma \left\{\left(\frac{\partial^2 q}{\partial \theta \partial s'}\right)\frac{1}{\mu}\left[\left(\frac{\partial v'}{\partial \theta}\right) - \frac{\sigma'_0}{k'} m' \left(\frac{\partial q}{\partial \theta}\right)\right] - \left(\frac{\partial^2 q}{\partial \theta^2}\right)\right\}. \tag{104}$$

Nun hat man aber:

$$\frac{\partial v}{\partial \theta} = m \frac{\partial \sigma_0}{\partial \theta}, \quad \left(\frac{\partial v'}{\partial \theta}\right) = m' \left(\frac{\partial \sigma'_0}{\partial \theta}\right) \tag{105}$$

und ausserdem erhält man aus (97), indem man, wie früher, die Temperaturänderungen von λ, s, σ_0/k und die Grössen

$$\lambda \frac{\partial \sigma_0}{\partial \theta}, \quad \frac{\sigma_0}{k}\frac{\partial \sigma_0}{\partial \theta}, \quad \lambda \frac{\sigma_0}{k}, \quad \lambda^2 \text{ und } \rho$$

vernachlässigt:

$$\frac{\partial \sigma'_0}{\partial \theta} = \frac{\partial \sigma_0}{\partial \theta} + \frac{\sigma_0}{k}\left[\left(\frac{\partial q}{\partial \theta}\right) + \frac{\partial q}{\partial s'}\frac{1}{\mu'}\frac{\partial v'}{\partial \theta}\right] = \frac{\partial \sigma_0}{\partial \theta} + \frac{\sigma_0}{k}\left(\frac{\partial q}{\partial \theta}\right). \tag{106}$$

Demzufolge verwandelt sich die Formel (104) in

$$\frac{\partial}{\partial m}\left(\frac{C'}{\theta}\right) = - \left(\frac{\partial q}{\partial \theta}\right)\frac{\partial \sigma_0}{\partial \theta} - \sigma \left[\left(\frac{\partial_2 q}{\partial \theta \partial s'}\right)\frac{1}{\zeta}\frac{\partial \sigma_0}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial^2 q}{\partial \theta^2}\right)\right]. \tag{107}$$

Für den Fall, wo $qs' = R\theta$, hat man:

$$\frac{\partial}{\partial m}\left(\frac{C'}{\theta}\right) = - \frac{R}{s'}\frac{\partial \sigma_0}{\partial \theta} + \frac{R}{s'}\frac{\sigma}{\sigma'}\frac{\partial \sigma_0}{\partial \theta} = 0, \tag{108}$$

da der Unterschied zwischen

$$\frac{\partial \sigma_0}{\partial \theta} \text{ und } \frac{\sigma}{\sigma'}\frac{\partial \sigma_0}{\partial \theta}$$

nur durch eine kleine Grösse zweiter Ordnung sich darstellen lässt. Beachtet man weiter, dass

$$\frac{\partial}{\partial \Pi}\left(\frac{C'}{\theta}\right) = -\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\frac{\partial v}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial v'}{\partial \theta}\right)\right) = 0, \tag{109}$$

so schliesst man, dass

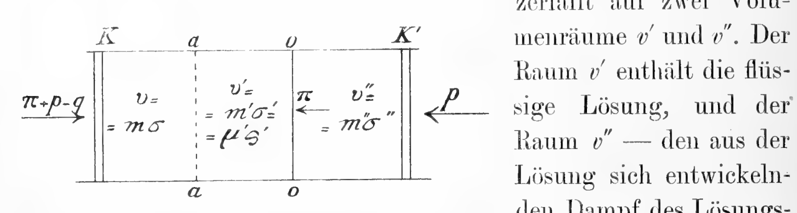
$$\frac{C'}{\theta} = \frac{C'_0}{\theta}, \tag{110}$$

wobei C_0 nur von θ abhängen kann.

Verdampfung des Lösungsmittels aus einer Lösung.

§ 5. Es soll nun der Verdampfungsvorgang des aus einer Lösung sich ausscheidenden Lösungsmittels untersucht werden. Ein dazu geeignetes umkehrbares thermodynamisches System kann man sich auf folgende Weise versinnlichen.

Die eine Abtheilung eines zweitheiligen Behälters ist mit dem reinen Lösungsmittel gefüllt (vgl. die beist. Figur.) Die andere Abtheilung zerfällt auf zwei Volumenräume v' und v''. Der Raum v' enthält die flüssige Lösung, und der Raum v'' — den aus der Lösung sich entwickelnden Dampf des Lösungsmittels.



Die beiden Abtheilungen sind mittelst einer halbdurchdringlichen Membran *aa* von einander getrennt und jede von denselben mit einem beweglichen Kolben versehen. Auf jede Flächeneinheit des den Raum $v' + v''$ abschliessenden Kolben K' wirkt ein der entsprechenden Dampfspannung gleicher Druck p. Auf jede Flächeneinheit der freien Trennungsoberfläche *oo* der Lösung wirkt ein äusserer Druck π, der entweder electrischen oder magnetischen, oder capillären Ursprungs sein möge. Damit das betrachtete System in Gleichgewicht bleibe, muss auf jede Flächeneinheit des den Raum v abschliessenden Kolben K der äussere Druck $\pi + p - q$ wirken, wobei q den entsprechenden osmotischen Druck in der Lösung bezeichnet. Sind die Flüssigkeiten in v und v' zusammendrückbar, so können die Grössen v, v' und v'' der entspre-

chenden Volumenräume sich unabhängig von einander und auf umkehrbaren Wegen ändern. Die den Aenderungen dv, dv' und dv'' entsprechende nach aussen geleistete Arbeit ergiebt sich gleich:

$$dL = (\pi + p - q)\,dv + (\pi + p)\,dv' + p dv''. \tag{111}$$

Wählt man ober statt v, v' und v'' für neue unabhängige Parameter die Grössen π, q und m'', wobei m'' die Dampfmenge im Volumenraume v'' bezeichnet, so erhält man:

$$\begin{aligned} dL = &\left[(\pi + p - q)\frac{\partial v}{\partial \pi} + (\pi + p)\frac{\partial v'}{\partial \pi} + p\frac{\partial v''}{\partial \pi}\right] d\pi + \\ &+ \left[(\pi + p - q)\frac{\partial v}{\partial q} + (\pi + p)\frac{\partial v'}{\partial q} + p\frac{\partial v''}{\partial q}\right] dq + \\ &+ \left[(\pi + p - q)\frac{\partial v}{\partial m''} + (\pi + p)\frac{\partial v'}{\partial m''} + p\frac{\partial v''}{\partial m''}\right] dm'' + \\ &+ \left[(\pi + p - q)\frac{\partial v}{\partial \theta} + (\pi + p)\frac{\partial v'}{\partial \theta} + p\frac{\partial v''}{\partial \theta}\right] d\theta. \end{aligned} \tag{112}$$

Da der Ausdruck (112) bei $d\theta = 0$ zum vollständigen Differential wird, so müssen folgende Bedingungen erfüllt werden:

$$\left(1 + \frac{\partial p}{\partial \pi}\right)\left(\frac{\partial v}{\partial m''} + \frac{\partial v'}{\partial m''}\right) + \frac{\partial p}{\partial \pi}\frac{\partial v''}{\partial m''} = 0, \tag{113}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial q} - 1\right)\frac{\partial v}{\partial m''} + \frac{\partial p}{\partial q}\left(\frac{\partial v'}{\partial m''} + \frac{\partial v''}{\partial m''}\right) = 0, \tag{114}$$

$$\begin{aligned} &\left(\frac{\partial p}{\partial q} - 1\right)\frac{\partial v}{\partial \pi} + \frac{\partial p}{\partial q}\left(\frac{\partial v'}{\partial \pi} + \frac{\partial v''}{\partial \pi}\right) = \\ &\qquad = \left(1 + \frac{\partial p}{\partial \pi}\right)\left(\frac{\partial v}{\partial q} + \frac{\partial v'}{\partial q}\right) + \frac{\partial p}{\partial \pi}\frac{\partial v''}{\partial q} \end{aligned} \tag{115}$$

Dabei besteht die selbstverständliche Voraussetzung, dass der Dampf stets gesättigt bleibt und dass somit dessen Spannung bei constanter Temperatur nur von den Veränderlichen π und q abhängen kann.

Bezeichnet man durch σ, σ' und σ'' die specifischen Volumina des Lösungsmittels in seinen drei Phasen, die den Volumenräumen v, v' und v'' und den Massenmengen m, m', m'' entsprechen, bezeichnet man aus-

serdem durch μ' und s' die unveränderlich bleibende Massenmenge und das specifische Volumen des aufgelösten Stoffs, so hat man:

$$v = m\sigma, \quad v' = m'\sigma' = \mu' s', \quad v'' = m''\sigma'', \tag{116}$$

$$dm + dm' + dm'' = 0. \tag{117}$$

Da nun

$$\frac{\partial s'}{\partial m''} = 0 \text{ und folglich } \frac{\partial (m'\sigma')}{\partial m''} = \frac{\partial v'}{\partial m''} = 0,$$

so hat man

$$\frac{\partial m'}{\partial m''}\sigma' + m'\frac{\partial \sigma'}{\partial m''} = \frac{\partial m'}{\partial m''}\sigma' + m'\frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}\frac{\partial \zeta}{\partial m''} = \frac{\partial m'}{\partial m''}\left(\sigma' - \zeta\frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}\right) = 0,$$

woraus man schliesst dass

$$\frac{\partial m'}{\partial m''} = 0 \text{ und nach (117): } \frac{\partial m}{\partial m''} = -1. \tag{118}$$

Demzufolge ergiebt sich:

$$\frac{\partial v}{\partial m''} = -\sigma, \quad \frac{\partial v'}{\partial m''} = 0, \quad \frac{\partial v''}{\partial m''} = \sigma''. \tag{119}$$

Substituirt man die Werthe (119) in die Gleichungen (113) und (114), so erhält man sofort:

$$\frac{\partial p}{\partial \pi} = \frac{\sigma}{\sigma'' - \sigma}, \quad \frac{\partial p}{\partial q} = -\frac{\sigma}{\sigma'' - \sigma}. \tag{120}$$

Fängt man mit der ersten der Gleichungen (120) an, so kann man dieselbe in der Form schreiben:

$$(\sigma'' - \sigma)\,dp - \sigma\,d\pi = dZ(p, \pi) = 0, \tag{121}$$

weil σ'' nur von p und θ abhängt und

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{\sigma_0}{k}(\pi + p - q - p_0) \tag{122}$$

und folglich

$$\frac{\partial(\sigma'' - \sigma)}{\partial \pi} = -\frac{\partial \sigma}{\partial p}.$$

Man darf also

$$\sigma''-\sigma=\frac{\partial Z(\pi,p)}{\partial p}, \quad -\sigma=\frac{\partial Z(\pi,p)}{\partial \pi} \tag{123}$$

setzen und demgemäss berechnen:

$$Z=\int \sigma''\, dp-\int \sigma\, dp+\Phi(\pi). \tag{124}$$

Substituirt man den Werth von σ aus (122) in (124), so erhält man:

$$Z=\int \sigma''\, dp-\sigma_0 p+\frac{\sigma_0}{2k}(\pi+p-q-p_1)^2+\Phi(\pi) \tag{125}$$

Differenzirt man (125) nach π und vergleicht man das Resultat mit (123), so ergiebt sich

$$\frac{\partial z}{\partial \pi}=-\sigma=\frac{\sigma_0}{k}(\pi+p-q-p_0)+\frac{\partial \Phi}{\partial \pi}, \tag{126}$$

woraus folgt:

$$\Phi=-\sigma_0\pi+\psi, \tag{127}$$

wobei ψ als Function von q und θ betrachtet werden kann.

Da das Integral der Gleichung (121) sich in der Form $Z=F(q,\theta)$ darstellen lässt, so erhält man, indem man (127) in (125) einsetzt:

$$\int \sigma''\, dp-\sigma_0(\pi+p)+\frac{\sigma_0}{2k}(\pi+p-q-p_0)^2=-\psi(q,\theta). \tag{128}$$

Differenzirt man die letzte Gleichung nach q, indem man p als Function von q betrachtet, so erhält man:

$$\sigma''\frac{\partial p}{\partial q}-\sigma_0\frac{\partial p}{\partial q}+\frac{\sigma_0}{k}(\pi+p-q-p_0)\left(\frac{\partial p}{\partial q}-1\right)=-\frac{\partial \psi}{\partial q}.$$

Berücksichtigt man (120), so ergiebt sich aus der letzten Gleichung:

$$-\frac{\partial \psi}{\partial q}=-\sigma_0, \quad \psi=\sigma_0 q+C, \tag{129}$$

wobei C nur von θ abhängen kann. Demzufolge verwandelt sich (128) in

$$\int^{p} \sigma'' dp - \sigma_0 (\pi + p - q) + \frac{\sigma_0}{2k} (\pi + p - q - p_0)^2 + C = 0. \tag{130}$$

Da aber bei $q = 0$ und $\pi = 0$ die Spannung p sich in p_0 verwandelt, so folgt aus (130):

$$\int^{p_0} \sigma'' dp - \sigma_0 p_0 + C = 0,$$

und schliesslich nimmt der Ausdruck (130) folgende Form an:

$$\int_{p_0}^{p} \sigma'' dp - \sigma_0 (\pi + p - q - p_0) + \frac{\sigma_0}{2k} (\pi + p - q - p_0)^2 = 0 \tag{131}$$

Für den Fall, wo die Beziehung

$$p \sigma'' = p_0 \sigma''_0$$

besteht, erhält man

$$p_0 \sigma''_0 \, lg \frac{p}{p_0} - \sigma_0 (\pi + p - q - p_0) + \frac{\sigma_0}{2k} (\pi + p + q - p_0)^2 = 0, \tag{132}$$

wodurch p als Function von π und q dargestellt wird. [1])

Es bleibt nun noch übrig die Gleichung (115) zu transformiren. Dazu braucht man zu beachten, dass

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{\sigma_0}{k} (\pi + p - q - p_0), \tag{133}$$

$$\sigma' = \sigma'_0 - \frac{\sigma_0'}{k'} (\pi + p - p_0), \tag{134}$$

woraus man berechnet, indem man die Gleichungen (116) und (117) berücksichtigt:

---

[1]) Für den Fall, wo $\pi = 0$, hat die entsprechende Beziehung Herr A. Noyes auf änderem Wege gefunden. *Zeitschrift für phys. Chemie.* B. 35. p. 707. 1900. Vergl. auch. Schiller. *Arch, Néerl.* (2) 5 [Jubelband für H. A. Lorentz] p. 138. 1900.

$$\frac{\partial(m'\sigma')}{\partial\pi}=\frac{\partial m'}{\partial\pi}\sigma'+m'\frac{\partial\sigma'}{\partial\zeta}\frac{\partial\zeta}{\partial m'}\frac{\partial m'}{\partial\pi}-\frac{m'\sigma_0'}{k'}\left(1+\frac{\partial p}{\partial\pi}\right)=\frac{\partial(\mu's')}{\partial\pi}=0,$$

$$\frac{\partial m'}{\partial\pi}=-\frac{\partial m}{\partial\pi}=\frac{m'\sigma_0'}{k'}\frac{1+\dfrac{\partial p}{\partial\pi}}{\sigma'-\zeta\dfrac{\partial\sigma'}{\partial\zeta}}, \tag{135}$$

$$\frac{\partial v}{\partial\pi}=-m\frac{\sigma_0}{k}\left(1+\frac{\partial p}{\partial\pi}\right)-\sigma\frac{m'\sigma'_0}{k'}\left(1+\frac{\partial p}{\partial\pi}\right)\frac{1}{\sigma'-\zeta\dfrac{\partial\sigma'}{\partial\zeta}} \tag{136}$$

$$\frac{\partial v'}{\partial\pi}=0,\qquad \frac{\partial v''}{\partial\pi}=m''\frac{\partial\sigma''}{\partial p}\frac{\partial p}{\partial\pi}, \tag{137}$$

$$\frac{\partial(m'\sigma')}{\partial q}=\frac{\partial m'}{\partial q}\sigma'+m'\frac{\partial\sigma'}{\partial\zeta}\frac{\partial\zeta}{\partial m'}\frac{\partial m'}{\partial q}-\frac{m'\sigma_0'}{k}\frac{\partial p}{\partial q}=\mu'\frac{\partial s'}{\partial q},$$

$$\frac{\partial m'}{\partial q}=-\frac{\partial m}{\partial q}=\frac{\mu'\dfrac{\partial s'}{\partial q}+\dfrac{m'\sigma_0'}{k'}\dfrac{\partial p}{\partial q}}{\sigma'-\zeta\dfrac{\partial\sigma'}{\partial\zeta}}, \tag{138}$$

$$\frac{\partial v}{\partial q}=-m\frac{\sigma_0}{k}\left(\frac{\partial p}{\partial q}-1\right)-\sigma\frac{\mu'\dfrac{\partial s'}{\partial q}+\dfrac{m'\sigma_0'}{k'}\dfrac{\partial p}{\partial q}}{\sigma'-\zeta\dfrac{\partial\sigma'}{\partial\zeta}} \tag{139}$$

$$\frac{\partial v'}{\partial q}=\mu'\frac{\partial s'}{\partial q},\qquad \frac{\partial v''}{\partial q}=m''\frac{\partial\sigma''}{\partial p}\frac{\partial p}{\partial q}. \tag{140}$$

Substituirt man die oben gefundenen Ausdrücke in die Gleichung (115), so erhält man:

$$\sigma\left(1+\frac{1}{\zeta}\frac{\sigma_0'}{k'}\frac{1}{\dfrac{\partial s'}{\partial q}}\right)-\left(\sigma'-\zeta\frac{\partial\sigma'}{\partial\zeta}\right)=0, \tag{141}$$

was mit der schon früher abgeleiteten Gleichung (27) identisch ist.

§ 6. Nun wollen wir zur Berechnung der Wärmecapacitäten im Ausdrucke

$$dQ=C\,d\theta+h_\pi\,d\pi+h_q\,dq+h_{m''}\,dm'' \tag{142}$$

übergehen. Beachtet man den Arbeitsausdruck (112), so findet man sogleich:

$$\frac{h_\pi}{\theta} = \frac{\partial p}{\partial \theta}\left(\frac{\partial v}{\partial \pi} + \frac{\partial v'}{\partial \pi} + \frac{\partial v''}{\partial \pi}\right) - \left(1 + \frac{\partial p}{\partial \pi}\right)\left(\frac{\partial v}{\partial \theta} + \frac{\partial v'}{\partial \theta}\right) - \frac{\partial p}{\partial \pi}\frac{\partial v''}{\partial \theta} \quad (143)$$

Aus der Gleichung $m'\sigma' = \mu' s'$ hat man aber, indem man unter p_0 die Dampfspannung des reinen Lösungsmittels von jetzt ab versteht und $\partial \frac{\sigma_0}{k'} / \partial \theta$ vernachlässigt:

$$\sigma' \frac{\partial m'}{\partial \theta} + m' \frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}\frac{\partial \zeta}{\partial m'}\frac{\partial m'}{\partial \theta} + m' \frac{\partial \sigma'_0}{\partial \theta} - \frac{m'\sigma'_0}{k'}\frac{\partial (p - p_0)}{\partial \theta} = \mu \frac{\partial s'}{\partial \theta},$$

woraus folgt:

$$\frac{\partial m'}{\partial \theta} = -\frac{\partial m}{\partial \theta} = \frac{\mu' \frac{\partial s'}{\partial \theta} - m' \frac{\partial \sigma'_0}{\partial \theta} + \frac{m'\sigma'_0}{k'}\frac{\partial (p - p_0)}{\partial \theta}}{\sigma' - \zeta \frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}}, \quad (144)$$

$$\frac{\partial v}{\partial \theta} = \sigma \frac{\partial m}{\partial \theta} + m \frac{\partial \sigma}{\partial \theta} = -\sigma \frac{\mu' \frac{\partial s'}{\partial \theta} - m' \frac{\partial \sigma'_0}{\partial \theta} + \frac{m'\sigma'_0}{k'}\frac{\partial (p - p_0)}{\partial \theta}}{\sigma' - \zeta \frac{\partial \sigma}{\partial \zeta}} +$$

$$+ m \frac{\partial \sigma_0}{\partial \theta} - \frac{m\sigma_0}{k}\frac{\partial (p - p_0)}{\partial \theta}, \quad (145)$$

$$\frac{\partial v'}{\partial \theta} = \mu' \frac{\partial s'}{\partial \theta}, \quad \frac{\partial v''}{\partial \theta} = m'' \left[\frac{\partial \sigma''}{\partial p}\frac{\partial p}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial \sigma''}{\partial \theta}\right)\right] \quad (146)$$

und schliesslich, indem man auch (134) und (137) berücksichtigt:

$$\frac{h_\pi}{\theta} = \left(1 + \frac{\partial p}{\partial \pi}\right)\left[\sigma \frac{\mu' \frac{\partial s'}{\partial \theta} - m' \frac{\partial \sigma'_0}{\partial \theta} - \frac{m'\sigma'_0}{k'}\frac{\partial p_0}{\partial \theta}}{\sigma' - \zeta \frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}} - \right.$$

$$\left. - m \frac{\partial \sigma_0}{\partial \theta} - \frac{m\sigma_0}{k}\frac{\partial p_0}{\partial \theta} - \mu' \frac{\partial s'}{\partial \theta}\right] - \frac{\partial p}{\partial \pi} m'' \left(\frac{\partial \sigma''}{\partial \theta}\right). \quad (147)$$

Beachtet man die Gleichungen (120) und (141) und vernachlässigt man die kleinen Grössen zweiter Ordnung, so erhält man aus (147)

$$\frac{h\pi}{\theta} = -\frac{\sigma''}{\sigma''-\sigma}\left[\left(\frac{m\sigma_0}{k}+\frac{m'\sigma'_0}{k'}\right)\frac{\partial p_0}{\partial\theta}+m'\frac{\partial\sigma_0}{\partial\theta}+m\frac{\partial\sigma_0}{\partial\theta}+\right.$$
$$\left.+\frac{m'\sigma'_0}{k'}\frac{1}{\frac{\partial s'}{\partial q}}\frac{\partial s'}{\partial\theta}\right]-\frac{\sigma}{\sigma''-\sigma}m''\left(\frac{\partial\sigma''}{\partial\theta}\right). \qquad (148)$$

Was die Werthe $\partial\sigma_0/\partial\theta$ und $\partial\sigma_0'/\partial\theta$ betrifft, so darf man annähernd

$$\frac{\partial\sigma_0}{\partial\theta}=\frac{\partial\sigma'_0}{\partial\theta}, \quad \text{oder} \quad \alpha\sigma_0=\alpha'\sigma'_0 \qquad (149)$$

annehmen, wobei α und α' die entsprechenden Wärmeausdehnungscoefficiénten bezeichnen, da nach (34)′

$$\sigma'=\sigma_0(1+\lambda\zeta)+\frac{\sigma'_0}{k'}q \qquad (150)$$

anzunehmen ist und die Werthe

$$\frac{\partial\sigma_0}{\partial\theta}\lambda, \quad \frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{\sigma'_0}{k'}\right)$$

zu vernachlässigen sind. Bestehen ausserdem die Beziehungen

$$qs'=R\theta \quad \text{und} \quad p\sigma''=R_1\theta, \qquad (151)$$

so ist

$$\frac{1}{\frac{\partial s'}{\partial q}}\frac{\partial s'}{\partial\theta}=-\frac{q}{\theta}=-\frac{R}{s'}, \quad \left(\frac{\partial\sigma''}{\partial\theta}\right)=\frac{\sigma''}{\theta}=\frac{R_1}{p}$$

in (148) zu setzen. Unter solchen Voraussetzungen lässt sich die Formel (148) in

$$\frac{h\pi}{\theta}=-\frac{\sigma''}{\sigma''-\sigma}\left[\left(\frac{m\sigma_0}{k}+\frac{m'\sigma'_0}{k'}\right)\frac{\partial p_0}{\partial\theta}+(m+m')\frac{\partial\sigma_0}{\partial\theta}-\frac{m'\sigma'_0}{k'}\frac{q}{\theta}+m''\frac{\sigma}{\theta}\right] \quad (152)$$

verwandeln.

Die Concentrationsänderung ergiebt sich nach (135) gleich:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial \pi} = \frac{\partial \zeta}{\partial m'} \frac{\partial m'}{\partial \pi} = -\zeta \frac{\sigma'_0}{k'} \frac{1 + \frac{\partial p}{\partial \pi}}{\sigma' - \zeta \frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}} = -\frac{\zeta}{k} \frac{\sigma''}{\sigma'' - \sigma}. \tag{153}$$

Der Werth von h_q wird auf folgende Weise berechnet:

$$\frac{h_q}{\theta} = \frac{\partial p}{\partial \theta}\left(\frac{\partial v}{\partial q} + \frac{\partial v'}{\partial q} + \frac{\partial v''}{\partial q}\right) - \left(\frac{\partial p}{\partial q} - 1\right)\frac{\partial v}{\partial \theta} - \frac{\partial p}{\partial q}\left(\frac{\partial v'}{\partial \theta} + \frac{\partial v''}{\partial \theta}\right). \tag{154}$$

Setzt man in diesen Ausdruck die in (138)—(140), (145) und (146) angegebenen Werthe ein und beachtet man (141) und (120), so erhält man:

$$\frac{h_q}{\theta} = \frac{\partial p}{\partial \theta}\left[-\frac{m\sigma}{k}\left(\frac{\partial p}{\partial q} - 1\right) - \sigma \frac{\mu' \frac{\partial s'}{\partial q} + \frac{m'\sigma'_0}{k'} \frac{\partial (p - p_0)}{\partial \theta}}{\sigma' - \zeta \frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}} + \mu' \frac{\partial s'}{\partial q} + m'' \frac{\partial \sigma''}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial q}\right] +$$

$$+ \left(\frac{\partial p}{\partial q} - 1\right)\left[\sigma \frac{\mu' \frac{\partial s'}{\partial \theta} - m' \frac{\partial \sigma_0}{\partial \theta} + \frac{m'\sigma'_0}{\partial \theta} \frac{\partial (p - p_0)}{\partial \theta}}{\sigma' - \zeta \frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}} - m \frac{\partial \sigma_0}{\partial \theta} + \frac{m\sigma_0}{k} \frac{\partial (p - p_0)}{\partial \theta}\right] -$$

$$- \frac{\partial p}{\partial q} \mu' \frac{\partial s'}{\partial \theta} - \frac{\partial p}{\partial q} m'' \left[\frac{\partial \sigma''}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial \sigma''}{\partial \theta}\right)\right] =$$

$$= -\mu' \frac{\partial s'}{\partial \theta}\left(1 - \frac{\sigma''}{\sigma'' - \sigma} \frac{1}{\zeta} \frac{\sigma'_0}{k'} \frac{1}{\frac{\partial s'}{\partial q}}\right) + \frac{\sigma}{\sigma'' - \sigma} m'' \left(\frac{\partial \sigma''}{\partial \theta}\right) +$$

$$+ \frac{\sigma''}{\sigma'' - \sigma}\left[\left(\frac{m'\sigma'_0}{k'} + \frac{m\sigma_0}{k}\right)\frac{\partial p_0}{\partial \theta} + m' \frac{\partial \sigma'_0}{\partial \theta} + m \frac{\partial \sigma_0}{\partial \theta}\right]. \tag{155}$$

Die Concentrationsänderung ergiebt sich gleich

$$\frac{\partial \zeta}{\partial q} = \frac{\partial \zeta}{\partial m'} \frac{\partial m'}{\partial q} = -\frac{\zeta}{m'} \frac{\mu' \frac{\partial s'}{\partial q} + \frac{m'\sigma'_0}{k'} \frac{\partial p}{\partial q}}{\sigma' - \zeta \frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}} =$$

$$= -\frac{\zeta^2}{\sigma} \frac{\partial s'}{\partial q} + \frac{\zeta}{k} \frac{\sigma''}{\sigma'' - \sigma}, \tag{156}$$

wobei, wei früher

$$\frac{\sigma'_0}{k'} = (1 + \rho\zeta)\frac{\sigma_0}{k} = \frac{\sigma_0}{k} \tag{157}$$

angenommen wird.

Den Werth von $h_{m''}$ erhält man sehr einfach:

$$\frac{h_{m''}}{\theta} = \frac{\partial p}{\partial \theta}\left(\frac{\partial v}{\partial m''} + \frac{\partial v'}{\partial m''} + \frac{\partial v''}{\partial m''}\right) = \frac{\partial p}{\partial \theta}(\sigma'' - \sigma). \tag{158}$$

Den in (158) vorkommenden Werth von $dp/d\theta$ erhält man, wenn man die Gleichung (132) nach θ unter der Voraussetzung differenzirt, dass π und q dabei constant bleiben. Auf diese Weise lässt sich $dp/d\theta$ durch $dp_0/d\theta$ und p_0 ausdrücken. Im Falle aber wo $p_0 - p$ genügend klein ist, darf man in (132)

$$lg\frac{p}{p_0} = -\frac{p_0 - p}{p} \tag{159}$$

setzen. Vernachlässigt man ausserdem $1/k$ und setzt man

$$\sigma'' - \sigma = \sigma'', \quad p_0\sigma''_0 = p\sigma'' = R_1\theta, \quad q s' = \frac{q\sigma'}{\zeta} = \frac{q\sigma_0}{\zeta} = R\theta, \tag{160}$$

so verwandelt sich der Ausdruck (132) in

$$p = p_0\left[1 - \frac{R}{R_1}\zeta\left(1 - \frac{\pi}{q}\right)\right] \tag{161}$$

woraus folgt:

$$\frac{\partial p}{\partial \theta} = \frac{p}{p_0}\frac{\partial p_0}{\partial \theta} = \left[1 - \frac{R}{R_1}\zeta\left(1 - \frac{\pi}{q}\right)\right]\frac{\partial p_0}{\partial \theta} \tag{162}$$

Combinirt man aber den Ausdruck (75)

$$\sigma' = \sigma_0(1 + \lambda\zeta) - \frac{\sigma_0}{k}(1 + \rho\zeta)(\pi + p - q - p_0)$$

mit der Gleichung (161), indem man $1/k$ vernachlässigt, so erhält man

$$p\sigma' = p_0\sigma_0\left\{1 - \left[\frac{R}{R_1}\left(1 - \frac{\pi}{q}\right) - \lambda\right]\zeta\right\}$$

oder annähernd:

$$p\sigma' = p_0\sigma_0.$$

§ 7. Was nun die Berechnung von C betrifft, so wollen wir dieselbe der Einfachheit halber nur für den Fall ausführen, wo die Beziehungen (151) zulässig sind. Beachtet man also die Gleichungen (148) und (151), so erhält man:

$$\frac{\partial}{\partial \pi}\left(\frac{C}{\theta}\right)=\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\frac{h_\pi}{\theta}\right)=-\frac{\partial}{\partial \theta}\left\{\left(1+\frac{\partial p}{\partial \pi}\right)\left[(m+m')\frac{\partial \sigma_0}{\partial \theta}+\right.\right.$$
$$\left.\left.+\left(\frac{m'\sigma'_0}{k'}+\frac{m\sigma_0}{k}\right)\frac{\partial p_0}{\partial \theta}-\frac{m'\sigma'_0}{k}\frac{q}{\theta}\right]+\frac{\partial p}{\partial \pi}m''\left(\frac{\partial \sigma''}{\partial \theta}\right)\right\}=$$
$$=-\frac{\partial^2 p}{\partial \pi \partial \theta}\left[(m'+m)\frac{\partial \sigma_0}{\partial \theta}+\left(\frac{m\sigma_0}{k}+\frac{m'\sigma'_0}{k'}\right)\frac{\partial p_0}{\partial \theta}-\frac{m'\sigma'_0}{k'}\frac{q}{\theta}\right]-$$
$$-m''R_1\frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \pi}lg\,p-\left(1+\frac{\partial p}{\partial \pi}\right)\left(\frac{m\sigma_0}{k}+\frac{m'\sigma'_0}{k'}\right)\frac{\partial^2 p_0}{\partial \theta^2}, \qquad (163)$$

weil

$$\left(1+\frac{\partial p}{\partial \pi}\right)=\frac{\sigma''}{\sigma''-\sigma}, \quad \frac{\partial}{\partial \theta}\left(\frac{m\sigma_0}{k}+\frac{m'\sigma'_0}{k'}\right)=0, \quad \frac{\partial(m+m')}{\partial \theta}=0,$$
$$\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\frac{\partial \sigma'_0}{\partial \theta}\right)=0, \quad \frac{\partial}{\partial \theta}\left(\frac{m'\sigma'_0}{k'}\frac{q}{\theta}\right)=\frac{q}{k'}\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\frac{m'\sigma'}{\theta}\right)=\frac{q}{k'}\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\frac{\mu' s'}{\theta}\right)=$$
$$=\frac{q}{k'}\mu'\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\frac{R}{q}\right)=0, \quad \left(\frac{\partial \sigma''}{\partial \theta}\right)=\frac{R_1}{p}, \quad \frac{\partial p}{\partial \pi}m''\left(\frac{\partial \sigma''}{\partial \theta}\right)=m''R_1\frac{\partial\, lg\,p}{\partial \theta}. \quad (164)$$

Unter denselben Voraussetzungen erhält man aus (163):

$$\frac{C}{\theta}=-\frac{\partial p}{\partial \theta}\left[(m+m')\frac{\partial \sigma_0}{\partial \theta}+\left(\frac{m\sigma_0}{k}+\frac{m'\sigma'_0}{k'}\right)\frac{\partial p_0}{\partial \theta}-\frac{m'\sigma'_0}{k'}\frac{q}{\theta}\right]-$$
$$-m''R_1\frac{\partial}{\partial \theta}lg\,p-(\pi+p)\left(\frac{m\sigma_0}{k}+\frac{m'\sigma'_0}{k'}\right)\frac{\partial^2 p_0}{\partial \theta^2}+\Phi(q,m'',\theta). \quad (165)$$

Differenzirt man die eben erhaltene Gleichung (165) nach q, berücksichtigt man (155) und (140) und dazu die Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial q}\left(\frac{m'\sigma' q}{\theta}\right)=\frac{\partial}{\partial q}\left(\frac{\mu' s' q}{\theta}\right)=0,$$

so erhält man:

$$\frac{\partial}{\partial q}\left(\frac{C}{\theta}\right)=-\frac{\partial^2 p}{\partial \theta \partial q}\left[(m+m')\frac{\partial \sigma_0}{\partial \theta}+\left(\frac{m\sigma_0}{k}+\frac{m'\sigma'_0}{k'}\right)\frac{\partial p_0}{\partial \theta}-\frac{m'\sigma'}{k'}\frac{q}{\theta}\right]-$$

$$-m'' R_1 \frac{\partial^2}{\partial q \partial \theta} lg\, p - \left(\frac{m\sigma_0}{k} + \frac{m'\sigma'_0}{k'}\right) \frac{\partial^2 p_0}{\partial \theta^2} \frac{\partial p}{\partial q} + \frac{\partial \Phi}{\partial q} = \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{h_q}{\theta}\right) =$$
$$= \frac{\partial^2 p}{\partial \theta \partial q} \frac{m'\sigma'}{k'} \frac{q}{\theta} - \frac{\partial^2 p}{\partial q \partial \theta} \left[(m + m') \frac{\partial \sigma_0}{\partial \theta} + \left(\frac{m\sigma_0}{k} + \frac{m'\sigma'_0}{k'}\right) \frac{\partial p_0}{\partial \theta}\right] -$$
$$- m'' R_1 \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial q} lg\, p + \left(1 - \frac{\partial p}{\partial q}\right) \left(\frac{m\sigma_0}{k} + \frac{m'\sigma'_0}{k'}\right) \frac{\partial^2 p}{\partial \theta^2}, \tag{166}$$

woraus folgt

$$\Phi = \left(\frac{m\sigma_0}{k} + \frac{m'\sigma'_0}{k'}\right) \frac{\partial^2 p_0}{\partial \theta^2} q + \psi(m'', \theta). \tag{167}$$

Substituirt man den eben gefundenen Ausdruck Φ in die Formel (165), so erhält man:

$$\frac{C}{\theta} = -\frac{\partial p}{\partial \theta} \left[(m + m') \frac{\partial \sigma_0}{\partial \theta} + \left(\frac{m\sigma_0}{k} + \frac{m'\sigma_0}{k'}\right) \frac{\partial p_0}{\partial \theta} - \frac{m'\sigma'}{k'} \frac{q}{\theta}\right] -$$
$$- m'' R_1 \frac{\partial}{\partial \theta} lg\, p - (\pi + p - q) \left(\frac{m\sigma_0}{k} + \frac{m'\sigma'_0}{k'}\right) \frac{\partial^2 p_0}{\partial \theta^2} + \psi(m'', \theta). \tag{168}$$

Um die Function ψ zu bestimmen muss man zuerst den Ausdruck (158) für $h_{m''}/\theta$ in eine andere Form bringen. Zwar setze man zunächst

$$p_0 \sigma''_0 = p \sigma'' = R_1 \theta \tag{169}$$

in der Gleichung (132), und das erhaltene Resultat

$$R_1 \theta\, lg \frac{p}{p_0} - \sigma_0 (\pi + p - q - p_0) + \frac{\sigma_0}{2k} (\pi + p - q - p_0)^2 = 0 \tag{170}$$

differenzire man nach θ. Es ergiebt sich alsdann:

$$R_1\, lg \frac{p}{p_0} + R_1 \theta \left(\frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial \theta} - \frac{1}{p_0} \frac{\partial p_0}{\partial \theta}\right) - \frac{\partial \sigma_0}{\partial \theta} (\pi + p - q - p_0) - \tag{171}$$
$$- \sigma_0 \frac{\partial (p - p_0)}{\partial \theta} + \frac{\sigma_0}{k} (\pi + p - q - p_0) \frac{\partial (p - p_0)}{\partial \theta} = 0,$$

woraus folgt

$$\frac{\partial p}{\partial \theta} (\sigma'' - \sigma) = \frac{\partial p_0}{\partial \theta} (\sigma''_0 - \sigma_0) - R_1\, lg \frac{p}{p_0} + (\pi + p - q - p_0) \left(\frac{\partial \sigma_0}{\partial \theta} + \frac{\sigma_0}{k} \frac{\partial p_0}{\partial \theta}\right). \tag{172}$$

Vergleicht man den erhaltenen Ausdruck mit (158), so ersieht man, dass

$$\frac{h_{m''}}{\theta} = \frac{\partial p_0}{\partial \theta}(\sigma''_0 - \sigma_0) - R_1\, lg\, \frac{p}{p_0} + (\pi + p - q - p_0)\left(\frac{\partial \sigma_0}{\partial \theta} + \frac{\sigma_0}{k}\frac{\partial p_0}{\partial \theta}\right) \quad (173)$$

Differenzirt man nun die Gleichung (173) nach θ, so erhält man:

$$\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\frac{h_{m''}}{\theta}\right) = \frac{\partial}{\partial \theta}\left[\frac{\partial p_0}{\partial \theta}(\sigma''_0 - \sigma_0)\right] + \frac{\partial (p - p_0)}{\partial \theta}\left(\frac{\partial \sigma_0}{\partial \theta} + \frac{\sigma_0}{k}\frac{\partial p_0}{\partial \theta}\right) -$$

$$- R_1 \frac{\partial}{\partial \theta}\, lg\, \frac{p}{p_0} + (\pi + p - q - p_0)\frac{\sigma_0}{k}\frac{\partial^2 p_0}{\partial \theta^2}. \quad (174)$$

Differenzirt man anderseits die Gleichung (168) nach m'', so erhält man:

$$\frac{\partial}{\partial m''}\left(\frac{C}{\theta}\right) = \frac{\partial p}{\partial \theta}\left(\frac{\partial \sigma_0}{\partial \theta} + \frac{\sigma_0}{k}\frac{\partial p_0}{\partial \theta}\right) + \frac{\sigma_0}{k}(\pi + p - q)\frac{\partial^2 p_0}{\partial \theta^2} -$$

$$- R_1 \frac{\partial}{\partial \theta}\, lg\, p + \frac{\partial \psi''}{\partial m''}. \quad (175)$$

Da die beiden Ausdrücke (174) und (175) gleich sein müssen, so erhält man:

$$\psi = \frac{\partial}{\partial \theta}\left[\frac{\partial p_0}{\partial \theta}(\sigma''_0 - \sigma_0)\right] m'' - \frac{\partial p_0}{\partial \theta}\left(m''\frac{\partial \sigma_0}{\partial \theta} + m''\frac{\sigma_0}{k}\frac{\partial p_0}{\partial \theta}\right) +$$

$$+ m'' R_1 \frac{\partial}{\partial \theta}\, lg\, p_0 - p_0 \frac{m''\sigma_0}{k}\frac{\partial^2 p_0}{\partial \theta^2} + F(\theta). \quad (176)$$

Demzufolge verwandelt sich der Ausdruck (168) in

$$\frac{C}{\theta} = \frac{\partial}{\partial \theta}\left[\frac{\partial p_0}{\partial \theta}(\sigma''_0 - \sigma_0)\right] m'' -$$

$$- \frac{\partial p}{\partial \theta}\left[(m + m')\frac{\partial \sigma_0}{\partial \theta} + \left(\frac{m\sigma_0}{k} + \frac{m'\sigma'_0}{k'}\right)\frac{\partial p_0}{\partial \theta} - \frac{m'\sigma'}{k'}\frac{q}{\theta}\right] -$$

$$- \left[(\pi + p - q)\left(\frac{m\sigma_0}{k} + \frac{m'\sigma'_0}{k'}\right) + p_0\frac{m''\sigma_0}{k}\right]\frac{\partial^2 p_0}{\partial \theta^2} + m'' R_1 \frac{\partial}{\partial \theta} lg\, p_0 -$$

$$- \frac{\partial p_0}{\partial \theta}\left(m''\frac{\partial \sigma_0}{\partial \theta} + m''\frac{\sigma_0}{k}\frac{\partial p_0}{\partial \theta}\right) + F(\theta). \quad (177)$$

Bezeichnet man durch C_0 die Wärmecapacität des betrachteten Massensystems für den Fall, wo

$$m''=0, \sigma'=\sigma, k=k', q=0, \pi=0, p=p_0, m+m'+m''=M, \quad (178)$$

so muss für diesen Fall C in C_0 übergehen, woraus folgt:

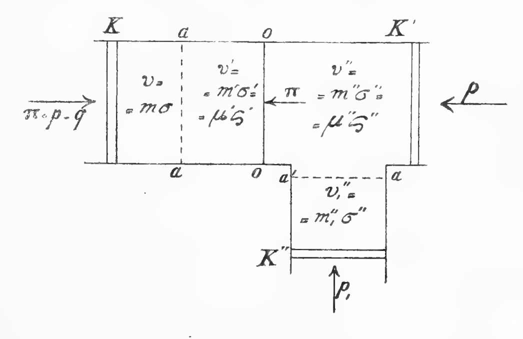
$$F(\theta)=\frac{C_0}{\theta}+M\frac{\partial p_0}{\partial\theta}\left(\frac{\partial\sigma_0}{\partial\theta}+\frac{\sigma_0}{k}\frac{\partial p_0}{\partial\theta}\right)+Mp_0\frac{\sigma_0}{k}\frac{\partial^2 p_0}{\partial\theta^2}, \quad (179)$$

und schliesslich:

$$\frac{C}{\theta}=\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\frac{\partial p_0}{\partial\theta}(\sigma''_0-\sigma_0)\right]m''-\frac{\partial p_0}{\partial\theta}\left[(m+m')\frac{\partial\sigma_0}{\partial\theta}+\right.$$
$$\left.+\left(\frac{m\sigma_0}{k}+\frac{m'\sigma'_0}{k'}\right)\frac{\partial p_0}{\partial\theta}-\frac{m'\sigma'}{k'}\frac{q}{\theta}-\frac{m''\sigma''_0}{\theta}\right]-$$
$$-\left[(\pi+p-q)\left(\frac{m\sigma_0}{k}+\frac{m'\sigma'_0}{k'}\right)+(m+m')\frac{p_0\sigma_0}{k}\right]\frac{\partial^2 p_0}{\partial\theta^2}+$$
$$+(m+m')\frac{\partial p_0}{\partial\theta}\left(\frac{\partial\sigma_0}{\partial\theta}+\frac{\sigma_0}{k}\frac{\partial p_0}{\partial\theta}\right)+\frac{C_0}{\theta}. \quad (180)$$

Verdampfung zweier in einander aufgelösten Flüssigkeiten.

§ 7. Um einen umkehrbaren Verdampfungsprocess zweier in einander aufgelösten Flüssigkeiten sich zu versinnlichen, stelle man sich denselben Behälter vor, der oben in § 5, gelegentlich der Verdampfung eines Lösungsmittels, beschrieben wurde. Nur soll aber noch eine besondere Abtheilung v_1'' (vgl. die beisteh. Figur) neben den zwei Abtheilungen v und $v'+v''$ des erwähnten Behälters vorgestellt werden. Die Abtheilung v_1'' ist mit einem beweglichen Kolben K'' versehen und mittelst einer halbdurchdringlichen Wand $a'a'$ vom Raume v'' getrennt. Die Wand $a'a'$ ist nur für den Dampf derjenigen von den beiden in einander aufgelösten Flüssigkeiten durchlässig, die auch durch die erstere



Wand aa durchdringen kann. Der Volumenraum v enthält, wie in dem vorher betrachteten Falle, die Massenmenge m der reinen Flüssigkeit. Der Raum v' enthält die Massenmenge m' derselben Flüssigkeit, die mit der Massenmenge μ' einer anderen Flüssigkeit, vom partialen specifischen Volumen s', eine Lösung bildet und durch das partiale specifische Volumen σ' characterisirt wird. Der Raum v'' enthält die Dampfmischung von den beiden Flüssigkeiten. Die Dampfspannung der Mischung ist p. Die Massenmengen der beiden in der Mischung vorkommenden Dampfgattungen, die partialen specifischen Volumina derselben und die partialen Spannungen sind entsprechend m'' und μ'', σ'' und s'', p_1 und p_2. Der Raum v_1'' enthält nur die Massenmenge m_1'' des Dampfes, der aus der Flüssigkeit σ' sich bildet und dasselbe specifische Volumen σ'' sowohl dieselbe Spannung p_1 besitzt, wie die entsprechende Dampfgattung im Raume v''. Ein äusserer Druck π wirkt ausserdem auf jede Flächeneinheit der freien Flüssigkeitsoberfläche in der Abtheilung $v' + v''$. Das Gleichgewicht des beschriebenen Systems wird erhalten, wenn auf jede Flächeneinheit der Kolben K, K' und K'' die äusseren Druckkräfte $\pi + p - q$, p und p_1 wirken, wobei q den osmotischen Druck des aufgelösten Stoffes s' in der Flüssigkeit σ' bedeutet. Erleiden die vier beschriebenen Volumenräume unendlich kleine unabhängige Aenderungen dv, dv', dv'', dv_1'', so wird nach aussen die Arbeit

$$dL = (\pi + p - q)\,dv + (\pi + p)\,dv' + p\,dv'' + p_1\,dv_1'' \qquad (181)$$

geleistet. Wählt man aber π, q, m'', m_1'' für neue unabhängige Variabeln so nimmt dL die Form

$$\begin{aligned} dL = & \left[(\pi + p - q)\frac{\partial v}{\partial \pi} + (\pi + p)\frac{\partial v'}{\partial \pi} + p\frac{\partial v''}{\partial \pi} + p_1\frac{\partial v_1''}{\partial \pi}\right] d\pi \\ & + \left[(\pi + p - q)\frac{\partial v}{\partial q} + (\pi + p)\frac{\partial v'}{\partial q} + p\frac{\partial v''}{\partial q} + p_1\frac{\partial v_1''}{\partial q}\right] dq \\ & + \left[(\pi + p - q)\frac{\partial v}{\partial m''} + (\pi + p)\frac{\partial v'}{\partial m''} + p\frac{\partial v''}{\partial m''} + p_1\frac{\partial v_1''}{\partial m''}\right] dm'' \qquad (182) \\ & + \left[(\pi + p - q)\frac{\partial v}{\partial m_1''} + (\pi + p)\frac{\partial v'}{\partial m_1''} + p\frac{\partial v''}{\partial m_1''} + p_1\frac{\partial v_1''}{\partial m_1''}\right] dm_1'' \\ & + \left[(\pi + p - q)\frac{\partial v}{\partial \theta} + (\pi + p)\frac{\partial v'}{\partial \theta} + p\frac{\partial v''}{\partial \theta} + p_1\frac{\partial v_1''}{\partial \theta}\right] d\theta. \end{aligned}$$

an, wobei folgende fünf Bedingungen des vollstandigen Differentials erfüllt werden müssen:

$$\left(1+\frac{\partial p}{\partial \pi}\right)\left(\frac{\partial v}{\partial m''}+\frac{\partial v'}{\partial m''}\right)+\frac{\partial p}{\partial \pi}\frac{\partial v''}{\partial m''}+\frac{\partial p_1}{\partial \pi}\frac{\partial v_1''}{\partial m''}=0, \tag{183}$$

$$\left(1+\frac{\partial p}{\partial \pi}\right)\left(\frac{\partial v}{\partial m_1''}+\frac{\partial v'}{\partial m_1''}\right)+\frac{\partial p}{\partial \pi}\frac{\partial v''}{\partial m_1''}+\frac{\partial p_1}{\partial \pi}\frac{\partial v_1''}{\partial m_1''}=0, \tag{184}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial q}-1\right)\frac{\partial v}{\partial m''}+\frac{\partial p}{\partial q}\left(\frac{\partial v'}{\partial m''}+\frac{\partial v''}{\partial m''}\right)+\frac{\partial p_1}{\partial q}\frac{\partial v_1''}{\partial m''}=0, \tag{185}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial q}-1\right)\frac{\partial v}{\partial m_1''}+\frac{\partial p}{\partial q}\left(\frac{\partial v'}{\partial m_1''}+\frac{\partial v''}{\partial m_1''}\right)+\frac{\partial p_1}{\partial q}\frac{\partial v_1''}{\partial m_1''}=0, \tag{186}$$

$$\left(1+\frac{\partial p}{\partial q}\right)\left(\frac{\partial v}{\partial q}+\frac{\partial v'}{\partial q}\right)+\frac{\partial p}{\partial \pi}\frac{\partial v''}{\partial q}+\frac{\partial p_1}{\partial \pi}\frac{\partial v_1''}{\partial q}=$$

$$=\left(\frac{\partial p}{\partial q}-1\right)\frac{\partial v}{\partial \pi}+\frac{\partial p}{\partial q}\left(\frac{\partial v'}{\partial \pi}+\frac{\partial v''}{\partial \pi}\right)+\frac{\partial p_1}{\partial q}\frac{\partial v_1''}{\partial \pi}. \tag{187}$$

Die sechste Bedingung wird schon von selbst erfüllt, da

$$\frac{\partial p}{\partial m''}=\frac{\partial p}{\partial m_1''}=\frac{\partial p_1}{\partial m''}=\frac{\partial p_1}{\partial m_1''}=0 \tag{188}$$

ist. Nun hat man

$$\sigma=\sigma_0-\frac{\sigma_0}{k}(\pi+p-q-p_0), \tag{189}$$

$$\sigma'=\sigma_0'-\frac{\sigma_0'}{k'}(\pi+p-p_0), \tag{190}$$

$$v' = m'\sigma' = \mu' s', \tag{191}$$

$$v'' = m''\sigma'' = \mu'' s'', \tag{192}$$

$$v_1''= m_1''\sigma'', \tag{193}$$

$$dm+dm'+dm''+dm_1''=0, \qquad d\mu'+d\mu''=0, \tag{194}$$

$$\zeta=\frac{\mu'}{m'}=\frac{\sigma'}{s'}, \qquad \zeta_1=\frac{\mu''}{m''}=\frac{\sigma''}{s''}, \tag{195}$$

$$s'=s'(q,\theta) \qquad \sigma'=\sigma'(p_1,\theta), \qquad s''=s''(p_2,\theta), \qquad p=p_1+p_2. \tag{196}$$

Aus den eben angeführten Gleichungen lassen sich alle in den Glei-

chungen (183)—(187) vorkommenden Differentialquotienten berechnen. Man erhält zunächst aus (191), (192) und (194):

$$\sigma' + m' \frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}\left(\frac{\partial \zeta}{\partial m'}\frac{\partial m'}{\partial m''} + \frac{\partial \zeta}{\partial \mu'}\frac{\partial \mu'}{\partial m''}\right) = s' \frac{\partial \mu'}{\partial m''}\,, \quad \frac{\partial \zeta}{\partial m'} = -\frac{\zeta}{m'}\,,$$

$$\frac{\partial \zeta}{\partial \mu'} = \frac{1}{m'}\,, \quad \sigma'' = s'' \frac{\partial \mu''}{\partial m''}\,, \quad \frac{\partial \mu''}{\partial m''} = -\frac{\partial \mu'}{\partial m''}\,,$$

woraus folgt:

$$\frac{\partial m'}{\partial m''} = -\frac{\zeta_1}{\zeta}\,, \quad \frac{\partial m}{\partial m''} = -\left(1 - \frac{\zeta_1}{\zeta}\right), \tag{197}$$

und schliesslich:

$$\frac{\partial v}{\partial m''} = -\sigma\left(1 - \frac{\zeta_1}{\zeta}\right), \quad \frac{\partial v'}{\partial m''} = -\sigma' \frac{\zeta_1}{\zeta}\,, \quad \frac{\partial v''}{\partial m''} = \sigma'', \quad \frac{\partial v_1''}{\partial m''} = 0. \tag{198}$$

Auf ähnliche Weise erhält man leicht:

$$\frac{\partial v}{\partial m_1''} = -\sigma, \quad \frac{\partial v'}{\partial m_1''} = 0, \quad \frac{\partial v''}{\partial m_1''} = 0, \quad \frac{\partial v_1''}{\partial m_1''} = \sigma''. \tag{199}$$

Differenzirt man die Gleichungen (191), (192) und (194) nach π, so erhält man:

$$\frac{\partial m'}{\partial \pi}\left(\sigma' - \zeta \frac{\partial \sigma'}{\partial \pi}\right) - m' \frac{\sigma'_0}{k'}\left(1 + \frac{\partial p}{\partial \pi}\right) = \frac{\partial \mu'}{\partial \pi}\frac{1}{\zeta}\left(\sigma' - \zeta \frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}\right),$$

$$m'' \frac{\partial \sigma''}{\partial p_1}\frac{\partial p_1}{\partial \pi} = \mu'' \frac{\partial s''}{\partial p_2}\frac{\partial p_2}{\partial \pi} + s'' \frac{\partial \mu''}{\partial \pi},$$

$$\frac{\partial m}{\partial \pi} = -\frac{\partial m'}{\partial \pi}, \quad \frac{\partial \mu'}{\partial \pi} = -\frac{\partial \mu''}{\partial \pi},$$

$$\frac{\partial m}{\partial \pi} = -\frac{\dfrac{m\sigma'_0}{k'}\left(1 + \dfrac{\partial p}{\partial \pi}\right)}{\sigma' - \zeta \dfrac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}} + \frac{1}{\zeta}\frac{1}{s''}\left(m'' \frac{\partial \sigma''}{\partial p_1}\frac{\partial p_1}{\partial \pi} - \mu'' \frac{\partial s''}{\partial p_2}\frac{\partial p_2}{\partial \pi}\right). \tag{200}$$

Demzufolge erhält man schliesslich:

$$\frac{\partial v}{\partial \pi} = -\sigma \frac{\frac{m'\sigma'_0}{k'}\left(1+\frac{\partial p}{\partial \pi}\right)}{\sigma' - \zeta \frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}} + \frac{1}{\zeta}\frac{\sigma}{s''}\left(m''\frac{\partial \sigma''}{\partial p_1}\frac{\partial p_1}{\partial \pi} - \mu''\frac{\partial s''}{\partial p_2}\frac{\partial p_2}{\partial \pi}\right) -$$

$$-\frac{m\sigma_0}{k}\left(1+\frac{\partial p}{\partial \pi}\right), \qquad (201)$$

$$\frac{\partial v'}{\partial \pi} = -\frac{1}{\zeta}\frac{s'}{s''}\left(m''\frac{\partial \sigma''}{\partial p_1}\frac{\partial p_1}{\partial \pi} - \mu''\frac{\partial s''}{\partial p_2}\frac{\partial p_2}{\partial \pi}\right), \qquad (202)$$

$$\frac{\partial v''}{\partial \pi} = m''\frac{\partial \sigma''}{\partial p_1}\frac{\partial p_1}{\partial \pi}, \qquad \frac{\partial s_1''}{\partial \pi} = m_1''\frac{\partial \sigma''}{\partial p_1}\frac{\partial p_1}{\partial \pi}. \qquad (203)$$

Auf ähnliche Weise berechnet man:

$$\sigma'\frac{\partial m'}{\partial q} + m'\frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}\left(\frac{\partial \zeta}{\partial m'}\frac{\partial m'}{\partial q} + \frac{\partial \zeta}{\partial \mu'}\frac{\partial \mu'}{\partial q}\right) - \frac{m'\sigma_0'}{k'}\frac{\partial p}{\partial q} = s'\frac{\partial \mu'}{\partial q} + \mu'\frac{\partial s'}{\partial q},$$

$$m''\frac{\partial \sigma''}{\partial p_1}\frac{\partial p_1}{\partial q} = \mu''\frac{\partial s''}{\partial p_2}\frac{\partial p_2}{\partial \pi} + s''\frac{\partial \mu''}{\partial q},$$

$$\frac{\partial m}{\partial q} = -\frac{\partial m'}{\partial q}, \qquad \frac{\partial \mu'}{\partial q} = -\frac{\partial \mu''}{\partial q},$$

$$\frac{\partial m}{\partial q} = -\frac{\mu'\frac{\partial s'}{\partial q} + \frac{m'\sigma_0'}{k'}\frac{\partial p}{\partial q}}{\sigma' - \zeta\frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}} + \frac{1}{\zeta}\frac{1}{s''}\left(m''\frac{\partial \sigma''}{\partial p_1}\frac{\partial p_1}{\partial q} - \mu''\frac{\partial s''}{\partial p_2}\frac{\partial p_2}{\partial q}\right).$$

Demzufolge ergiebt sich schliesslich:

$$\frac{\partial v}{\partial q} = -\sigma\frac{\mu'\frac{\partial s'}{\partial q} + \frac{m'\sigma_0'}{k'}\frac{\partial p}{\partial q}}{\sigma' - \zeta\frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}} + \frac{1}{\zeta}\frac{\sigma}{s''}\left(m''\frac{\partial \sigma''}{\partial p_1}\frac{\partial p_1}{\partial q} - \mu''\frac{\partial s''}{\partial p_2}\frac{\partial p_2}{\partial q}\right) -$$

$$-\frac{m\sigma_0}{k}\left(\frac{\partial p}{\partial q} - 1\right), \qquad (205)$$

$$\frac{\partial v''}{\partial q} = \mu'\frac{\partial s'}{\partial q} - \frac{1}{\zeta}\frac{\sigma'}{s''}\left(m''\frac{\partial \sigma''}{\partial p_1}\frac{\partial p_1}{\partial q} - \mu''\frac{\partial s''}{\partial p_2}\frac{\partial p_2}{\partial q}\right), \qquad (206)$$

$$\frac{\partial v''}{\partial q} = m''\frac{\partial \sigma''}{\partial p_1}\frac{\partial p_1}{\partial q}, \qquad \frac{\partial r_1''}{\partial q} = m_1''\frac{\partial \sigma''}{\partial p_1}\frac{\partial p_1}{\partial q}. \qquad (207)$$

Führt man zunächst die eben berechneten Differentialquotienten in die Bedingung (187) ein, so kommt man zur schon früher in (27) und (141) erhaltenen Beziehung:

$$\sigma\left(1+\frac{1}{\zeta}\frac{\sigma_0{}'}{k'}\frac{1}{\frac{\partial s'}{\partial q}}\right)-\left(\sigma'-\zeta\frac{\partial\sigma'}{\partial\zeta}\right)=0. \tag{208}$$

Die Bedingungen (183) und (184) führen aber zu den folgenden neuen Beziehungen:

$$\frac{\partial p}{\partial\pi}=\frac{\sigma+\frac{\zeta_1}{\zeta}(\sigma'-\sigma)}{\sigma''-\sigma-\frac{\zeta_1}{\zeta}(\sigma'-\sigma)}, \tag{209}$$

$$\frac{\partial p_1}{\partial\pi}=\frac{\sigma}{\sigma''-\sigma-\frac{\zeta_1}{\zeta}(\sigma'-\sigma)}, \tag{210}$$

$$\frac{\partial(p-p_1)}{\partial\pi}=\frac{\partial p_2}{\partial\pi}=\frac{\frac{\zeta_1}{\zeta}(\sigma'-\sigma)}{\sigma''-\sigma-\frac{\zeta_1}{\zeta}(\sigma'-\sigma)}, \tag{211}$$

und aus den Bedingungen (185), (186) leitet man ab:

$$\frac{\partial p}{\partial q}=-\frac{\sigma\left(1-\frac{\zeta_1}{\zeta}\right)}{\sigma''-\sigma-\frac{\zeta_1}{\zeta}(\sigma'-\sigma)}, \tag{212}$$

$$\frac{\partial p_1}{\partial q}=-\frac{\sigma\left(1-\frac{\sigma'}{\sigma''}\frac{\zeta_1}{\zeta}\right)}{\sigma''-\sigma-\frac{\zeta_1}{\zeta}(\sigma'-\sigma)}, \tag{213}$$

$$\frac{\partial(p-p_1)}{\partial q}=\frac{\partial p_2}{\partial q}=\frac{\sigma\frac{\zeta_1}{\zeta}\left(1-\frac{\sigma'}{\sigma''}\right)}{\sigma''-\sigma-\frac{\zeta_1}{\zeta}(\sigma'-\sigma)}. \tag{214}$$

§ 9. Die eben abgeleiteten Differentialgleichungen (209)—(214) können bis auf einen gewissen Annäherungsgrad integrirt werden. Nimmt man nämlich an, dass

$$\sigma'' p_1 = R_1 \theta = a_1, \quad s' q = s'' p_2 = R\theta = a \tag{215}$$

und beachtet man, dass

$$\zeta = \frac{\mu'}{m'} = \frac{\sigma'}{s'}, \quad \zeta_1 = \frac{\mu''}{m''} = \frac{\sigma''}{s''}, \tag{216}$$

so erhält man

$$\begin{aligned}
\frac{\partial p_1}{\partial \pi} &= \frac{\sigma}{\frac{a_1}{p_1} - \sigma - \frac{\sigma' - \sigma}{\sigma'} \frac{a_1}{p_1} \frac{p_2}{q}}, \\
\frac{\partial p_2}{\partial \pi} &= \frac{\frac{\sigma' - \sigma}{\sigma'} \frac{a_1}{p_1} \frac{p_2}{q}}{\frac{a_1}{p_1} - \sigma - \frac{\sigma' - \sigma}{\sigma'} \frac{a_1}{p_1} \frac{p_2}{q}}, \\
\frac{\partial p_1}{\partial q} &= - \frac{\sigma \frac{q - p_2}{q}}{\frac{a_1}{p_1} - \sigma - \frac{\sigma' - \sigma}{\sigma'} \frac{a_1}{p_1} \frac{p_2}{q}}, \\
\frac{\partial p_2}{\partial q} &= \frac{\frac{\sigma}{\sigma'} \frac{p_2}{q} \left(\frac{a_1}{p_1} - \sigma \right)}{\frac{a_1}{p_1} - \sigma - \frac{\sigma' - \sigma}{\sigma'} \frac{a_1}{p_1} \frac{p_2}{q}}.
\end{aligned} \tag{217}$$

Beachtet man weiter, dass

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{\sigma_0}{k} (\pi + p_1 + p_2 - q - p_0) \tag{218}$$

und dass, nach (34)' und (190):

$$\sigma' = \sigma_0 (1 + \lambda \zeta) - (1 + \rho \zeta) \frac{\sigma_0}{k} (\pi + p_1 + p_2 - q - p_0), \tag{219}$$

so erhält man indem man $\rho \zeta$ vernachlässigt und nur die ersten Potenzen von λ und $1/k$ beibehält:

$$\frac{\sigma' - \sigma}{\sigma'} = \lambda \zeta = \lambda \sigma_0 \frac{q}{a}, \quad \frac{\sigma}{\sigma'} = 1 - \lambda \sigma_0 \frac{q}{a}, \tag{220}$$

und schliesslich:

$$\frac{\partial p_1}{\partial \pi} = \frac{\sigma_0 p_1}{a_1 - \sigma_0 p_1}\left[1 - \frac{\frac{a_1}{k}(\pi + p_1 + p_2 - q - p_0) - \lambda\sigma_0 \frac{a_1}{a} p_2}{a_1 - \sigma_0 p_1}\right] \quad (221)$$

$$\frac{\partial p_2}{\partial \pi} = \frac{\lambda\sigma_0 \frac{a_1}{a} p_2}{a_1 - \sigma_0 p_1}, \quad (222)$$

$$\frac{\partial p_1}{\partial q} = -\frac{\sigma_0 p_1}{a_1 - \sigma_0 p_1}\,\frac{q - p_2}{q}\left[1 - \frac{\frac{a_1}{k}(\pi + p_1 + p_2 - q - p_0) - \lambda\sigma_0 \frac{a_1}{a} p_2}{a_1 - \sigma_0 p_1}\right], \quad (223)$$

$$\frac{\partial p_2}{\partial q} = \frac{p_2}{q}\left[1 - \frac{\lambda\sigma_0 \frac{a_1}{a}(q - p_2)}{a_1 - \sigma_0 p_1}\right]. \quad (224)$$

Als erste Annäherung erhält man, indem man λ und $1/k$ vernachlässigt:

$$p_2 = \gamma q, \quad (225)$$

$$a_1 \, lg \frac{p}{p_0} = \sigma_0 (\pi + p_1 + p_2 - q - p_0), \quad (226)$$

wobei γ nur von der Temperatur abhängen kann.

Die Gleichung (225) stellt das HENRY'sche Gasabsorptionsgesetz dar. Demgemäss darf man die aufgelöste Flüssigkeit, deren osmotischer Druck dem VAN 'T HOFF'schen Gesetz folgt, als den durch das Lösungsmittel absorbirten Dampf derselben Flüssigkeit annäherungsweise betrachten. Die Gleichung (226) zeigt dagegen, dass die einander entgegengesetzten Druckkräfte p_2 und q, die auf die freie Oberfläche des flüssigen Lösungsmittels wirken, die Dampfspannung des letzteren auf dieselbe Weise ändern, wie jeder beliebiger auf die erwähnte Trennungsoberfläche wirkender äusserer Druck π. Da die Grösse $p_1 - p_0$ meistenfalls sehr klein ausfällt, so darf man

$$lg \frac{p_1}{p_0} = \frac{p_1 - p_0}{p_0}$$

setzen, infolge dessen die Gleichung (226) sich in der Form

$$p_1 = p_0 + \frac{\sigma_0 p_0}{a_1 - \sigma_0 p_0}(\pi + p_2 - q) \quad (226),$$

darstellen lässt.

Mann kann auch genauere Ausdrücke für die Integrale der obenangegebenen Gleichungen erhalten, indem man die ersten Potenzen von λ und $1/k$ beibehält. Man darf aber dabei in den mit λ und $1/k$ multiplicirten Gliedern der genannten Gleichungen die Grössen p_1 und p_2 durch ihre schon gefundenen angenäherten Werthe (225) und (226) ersetzen. Auf diese Weise erhält man zuerst aus der Gleichung (224):

$$\frac{\partial p_2}{\partial q} = \frac{p_2}{q}\left[1 - \frac{\lambda \sigma_0 (\gamma - 1) q}{a_1 - \sigma_0 p_0 - \sigma_0 \dfrac{\sigma_0 p_0}{a_1 - \sigma_0 p_0}(\pi + (\gamma - 1) q)}\right], \qquad (227)$$

woraus folgt:

$$lg\, p_2 = lg\, q - \frac{\lambda \sigma_0 \dfrac{a_1}{a}}{\sigma_0 \dfrac{\sigma_0 p_0}{a_1 - \sigma_0 p_0}}\, lg\left[a_1 - \sigma_0 p_0 - \sigma_0 \frac{\sigma_0 p_0}{a_1 - \sigma_0 p_0}(\pi + (\gamma - 1) q)\right] + \Phi(\pi) \qquad (228)$$

Differenzirt man die eben erhaltene Gleichung nach π und vergleicht man das Resultat mit der Gleichung (221), so ersieht man leicht, dass

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \pi} = 0, \qquad \Phi = \text{Const.} \qquad (229)$$

Beachtet man weiter, dass bis auf die zweiten Potenzen einer sehr kleinen Grösse α man überhaupt

$$A^\alpha = 1 + \alpha\, lg\, A$$

setzen darf, so kommt man zur folgenden Form für die Gleichung (228):

$$p_2 = \gamma q\left[1 - \frac{\lambda \dfrac{a_1}{a}(a_1 - \sigma_0 p_0)}{\sigma_0 p_0}\, lg(a_1 - \sigma_0 p_1)\right]. \qquad (230)$$

Um die Gleichung (223) zu integriren, berechnet man zuerst aus dem Ausdruck (230):

$$\frac{q - p_2}{q} = (1 - \gamma)\left[1 + \frac{\gamma}{1 - \gamma} \frac{\lambda \dfrac{a_1}{a}(a_1 - \sigma_0 p_0)}{\sigma_0 p_0}\, lg(a_1 - \sigma_0 p_1)\right]. \qquad (231)$$

Man darf aber

$$lg(a_1 - \sigma_0 p_1) = lg[a_1 - \sigma_0 p_0 - \sigma_0(p_1 - p_0)] = -\frac{\sigma_0(p_1 - p_0)}{a_1 - \sigma_0 p_0} \quad (232)$$

setzen; demzufolge ergiebt sich:

$$\frac{q - p_2}{q} = (1-\gamma)\left[1 - \frac{\gamma}{1-\gamma}\lambda \frac{a_1}{a}\frac{p_1 - p_0}{p_0}\right]. \quad (233)$$

Setzt man den gefundenen Ausdruck (233) in die Gleichung (223) ein, so lässt sich die letztere folgenderweise transformiren:

$$\frac{\partial p_1}{\partial q} = -\frac{\sigma_0 p_1}{a_1 - \sigma_0 p_1}(1-\gamma)\left[1 - \frac{\gamma}{1-\gamma}\lambda\frac{a_1}{a}\frac{p_1 - p_0}{p_0} - \right.$$
$$\left. - \frac{\frac{a_1}{k}(\pi + p_1 + (\gamma - 1)q - p_0) - \lambda\sigma_0\frac{a_1}{a}\gamma q}{a_1 - \sigma_0 p_1}\right]. \quad (234)$$

oder

$$\frac{\partial q}{\partial p_1} = -\frac{1}{1-\gamma}\frac{a_1 - \sigma_0 p_1}{\sigma_0 p_1} - \frac{\gamma}{(1-\gamma)^2}\lambda\frac{a_1}{a}\left(\frac{p_1}{p_0} - 1\right)\left(\frac{a_1}{\sigma_0 p_1} - 1\right) -$$
$$- \frac{1}{1-\gamma}\left[\frac{a_1}{k\sigma_0}\left(\frac{\pi - p_0}{p_1} + 1 - (1-\gamma)q\right) - \lambda\frac{a_1}{a}\gamma q\right] \quad (235)$$

und

$$\frac{\partial q}{\partial p_1} + Pq = Q + Q', \quad (236)$$

wobei

$$P = -\left(\frac{a_1}{k\sigma_0} + \frac{\gamma}{1-\gamma}\frac{a_1}{a}\lambda\right)\frac{1}{p_1},$$

$$Q = -\frac{1}{1-\gamma}\left(\frac{a_1}{\sigma_0 p_1} - 1\right),$$

$$Q = -\left[\frac{\gamma}{(1-\gamma)^2}\lambda\frac{a_1}{a}\left(\frac{a_1}{\sigma_0 p_0} + 1\right) + \frac{1}{1-\gamma}\frac{a_1}{k\sigma_0}\right] +$$
$$+ \left[\frac{\gamma}{(1-\gamma)^2}\lambda\frac{a_1}{a}\frac{a_1}{\sigma_0} - \frac{1}{1-\gamma}\frac{a_1}{k\sigma_0}(\pi - p_0)\right]\frac{1}{p_1} + \quad (237)$$
$$+ \frac{\gamma}{(1-\gamma)^2}\lambda\frac{a_1}{a}\frac{1}{p_0}p_1,$$

woraus sich ergiebt

$$q = \int \left(Q + Q' \right) dp_1 + \int \left[Q \int P \, dp_1 \right] dp_1 - q \int P \, dp_1 + \Phi(\pi), \quad (238)$$

da P und Q' von der Grössenordnung λ und $1/k$ sind und da nur die ersten Potenzen der genannten Grössen der angenommenen Bedingung gemäss beibehalten werden. Demzufolge ergiebt sich weiter:

$$q = -\frac{1}{1-\gamma}\left(\frac{a_1}{\sigma_0} lg\, p_1 - p_1\right) -$$

$$-\left[\frac{\gamma}{(1-\gamma)^2}\lambda \frac{a_1}{a}\left(\frac{a_1}{\sigma_0 p_0} + 1\right) + \frac{1}{1-\gamma}\frac{a_1}{k\sigma_0}\right] p_1 +$$

$$+\left[\frac{\gamma}{(1-\gamma)^2}\lambda \frac{a_1}{a}\frac{a_1}{\sigma_0} - \frac{1}{1-\gamma}\frac{a_1}{k\sigma_0}(\pi - p_0)\right] lg\, p_1 +$$

$$+\frac{1}{2}\left[\frac{\gamma}{(1-\gamma)^2}\lambda \frac{a_1}{a}\frac{1}{p_0}\right] p_1{}^2 +$$

$$+\left[\frac{a_1}{k\sigma_0} + \frac{\gamma}{1-\gamma}\frac{a_1}{a}\lambda\right]\frac{1}{1-\gamma}\left[\frac{1}{2}\frac{a_1}{\sigma_0}(lg\, p_1)^2 - p_1(lg\, p_1 - 1)\right] +$$

$$+\left[\frac{a_1}{k\sigma_0} + \frac{\gamma}{1-\gamma}\frac{a_1}{a}\lambda\right] q\, lg\, p_1 + \Phi(\pi). \quad (239)$$

Um die Function Φ zu bestimmen differenzirt man die Gleichung (288) nach π, indem man p_1 als Function von π betrachtet und $\partial q/\partial \pi$ gleich Null setzt. Es ergiebt sich

$$0 = (Q + Q')\frac{\partial p_1}{\partial \pi} + \left[Q \int P \, dp_1\right]\frac{\partial p_1}{\partial \pi} - qP\frac{\partial p_1}{\partial \pi} -$$

$$-\frac{1}{1-\gamma}\frac{a_1}{k\sigma_0} lg\, p_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial \pi}. \quad (240)$$

Berücksichtigt man die Grössenordnung von Q' und P, so erhält man aus der Gleichung (236):

$$Q' - Pq = -Q\left(Q\frac{\partial p_1}{\partial q} - 1\right). \quad (241)$$

Demzufolge verwandelt sich die Gleichung (240) in

$$-Q\frac{\partial p_1}{\partial\pi}=-\left(Q\frac{\partial p_1}{\partial q}-1\right)Q\frac{\partial p_1}{\partial\pi}+Q\frac{\partial p_1}{\partial\pi}\int P\,dp_1-$$
$$-\frac{1}{1-\gamma}\frac{a_1}{k\sigma_0}lg\,p_1+\frac{\partial\Phi}{\partial\pi}. \qquad (242)$$

Beachtet man die Gleichung (221) und setzt man dem angenommenen Annäherungsgrad gemäss

$$-\left(Q\frac{\partial p_1}{\partial\pi}-1\right)\frac{\partial p_1}{\partial\pi}Q=\frac{1}{1-\gamma}\left(Q\frac{\partial p_1}{\partial q}-1\right),$$
$$Q\frac{\partial p_1}{\partial\pi}\int P\,dp_1=-\frac{1}{1-\gamma}\int P\,dp_1=\frac{1}{1-\gamma}\left(\frac{a_1}{k\sigma_0}+\frac{\gamma}{1-\gamma}\frac{a_1}{a}\lambda\right)lg\,p_1, \qquad (243)$$

so lässt sich die Gleichung (242) in die Form

$$-Q\frac{\partial p_1}{\partial\pi}=\frac{1}{1-\gamma}\left(Q\frac{\partial p_1}{\partial q}-1\right)+\frac{\gamma}{(1-\gamma)^2}\frac{a_1}{a}\lambda\,lg\,p_1+\frac{\partial\Phi}{\partial\pi} \qquad (244)$$

bringen, woraus folgt, nachdem man nochmals die Ausdrücke (221) und (234) benutzt:

$$\frac{1}{1-\gamma}-\frac{1}{1-\gamma}\,\frac{\frac{a_1}{k}(\pi+p_1+p_2-q-p_0)-\lambda\sigma_0\frac{a_1}{a}p_2}{a_1-\sigma_0 p_1}=$$
$$=-\frac{\gamma}{(1-\gamma)^2}\lambda\frac{a_1}{a}\frac{p_1-p_0}{p_0}-\frac{1}{1-\gamma}\,\frac{\frac{a_1}{k}(\pi+p_1+p_2-q-p_0)-\lambda\sigma_0\frac{a_1}{a}p_2}{a_1-\sigma_0 p_1}+$$
$$+\frac{\gamma}{(1-\gamma)^2}\lambda\frac{a_1}{a}lg\,p_1+\frac{\partial\Phi}{\partial\pi}. \qquad (245)$$

Da man aber in den mit λ multiplicirten Gliedern

$$lg\,p_1=lg\left[p_0\left(1+\frac{p_1-p_0}{p_0}\right)\right]=lg\,p_0+\frac{p_1-p_0}{p_0}$$

setzen darf, so verwandelt sich (245) in

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\pi}=\frac{1}{1-\gamma}\left(1-\frac{\gamma}{1-\gamma}\frac{a_1}{a}\lambda\,lg\,p_0\right). \qquad (246)$$

woraus folgt:

$$\Phi = \frac{1}{1-\gamma}\left(1 - \frac{\gamma}{1-\gamma}\frac{a_1}{a}\lambda\, lg\, p_0\right)\pi + H, \qquad (247)$$

wobei H nur von θ abhängen kann.

Setzt man den erhaltenen Werth von Φ in die Gleichung (239) ein, und beachtet man, dass bei $q = 0$, $\pi = 0$, $\gamma = 0$ die Grösse p_1 sich in p_0 verwandeln muss, so erhält man:

$$\mu = \frac{a}{\sigma_0} lg\, p_0 - p_0 - \frac{1}{2k}\left[\frac{a_1}{\sigma_0} lg\, p_0\right]^2. \qquad (248)$$

Kehrt man wieder zur Gleichung (239) zurück so ersieht man nun, dass dieselbe sich in die folgende Form bringen lässt:

$$\frac{a_1}{\sigma_0} lg\, p_1 - (\pi + p_1 + p_2 - q - p_0) - (1-\gamma)\frac{a_1}{\sigma_0} lg\, p_0 - \gamma p_0 +$$
$$+ \frac{\gamma}{1-\gamma}\frac{a_1}{a}\lambda \pi\, lg\, p_0 + \frac{1-\gamma}{2k}\left[\frac{a_1}{\sigma_0} lg\, p_0\right]^2 - \qquad (249)$$
$$- \frac{\gamma}{1-\gamma}\frac{a_1}{a}\lambda\left[\frac{a_1 p_1}{\sigma_0 p_0} - \frac{a}{\sigma_0} lg\, p_1 - \tfrac{1}{2}\frac{p_1^2}{p_0} - \left(\tfrac{1}{2}\frac{a_1}{\sigma_0} lg\, p_1 - p_1 - p_2 - q\right) lg\, p_1\right] +$$
$$+ \frac{1}{k}\left[\pi + p_1 + p_2 - q - p_0 - \tfrac{1}{2}\frac{a_1}{\sigma_0} lg\, p_1\right]\frac{a_1}{\sigma_0} lg\, p_1 = 0.$$

Setzt man in den mit λ und $1/k$ multiplicirten Gliedern

$$\frac{a_1}{\sigma_0} lg\, p_1 = \pi + p_1 + p_2 - q - p_0 + (1-\gamma)\frac{a_1}{\sigma_0} lg\, p_0 + \gamma p_0,$$

so erhält man eine andere Form derselben Beziehung (249):

$$\frac{a_1}{\sigma_0} lg \frac{p_1}{p_0} - (\pi + p_1 + p_2 - q - p_0) + \gamma\left(\frac{a_1}{\sigma_0} lg\, p_0 - p_0\right) +$$
$$+ \frac{\gamma}{1-\gamma}\frac{a_1}{a}\lambda\pi\, lg\, p_0 + \frac{1-\gamma}{2k}\left[\frac{a_1}{\sigma_0} lg\, p_1\right]^2 +$$
$$+ \frac{1}{2k}\left[(\pi + p_1 + p_2 - q - p_0)^2 - \left(\gamma p_0 + (1-\gamma)\frac{a_1}{\sigma_0} lg\, p_0\right)^2\right] -$$

$$-\frac{\gamma}{1-\gamma}\frac{a_1}{a}\lambda\left\{\frac{p_1}{p_0}\left(\frac{a_1}{\sigma_0}-\frac{p_1}{2}\right)-1+\right.$$

$$+\frac{\sigma_0(\pi-p_0)}{2a_1}\left[\pi-p_0+2(1-\gamma)\frac{a_1}{\sigma_0}lg p_0+\gamma p_0\right]+$$

$$\left.+\left(1+\frac{\sigma_0(q-p_1-p_2)}{2a_1}\right)(q-p-p_2)-\frac{\sigma_0}{2a}\left[(1-\gamma)\frac{a_1}{\sigma_0}lg p_0-\gamma p_0\right]^2\right\}=0. \quad (249)'$$

Für den Fall, wo $p_2=0$ und folglich $\gamma=0$, verwandelt sich die Formel (249)′ in den schon bekannten Ausdruck (132):

$$\frac{a_1}{\sigma_0}lg\frac{p_1}{p_0}-(\pi+p_1-q-p_0)+\frac{1}{2k}(\pi+p_1-q-p_0)^2=0.$$

§ 10. Es sei nun die in mechanischen Einheiten abgemessene Wärmemenge dQ zu ermitteln, die dem oben betrachteten System bei unendlich kleinen umkehrbaren Aenderungen desselben zugeführt werden muss. Stellt man dQ in der Form

$$dQ=C\,d\theta+h_\pi d\pi+h_q\,dq+h_{m''}dm''+h_{m_1''}dm'',$$

dar, so hat man zuerst nach (182) und (62):

$$\frac{h\pi}{\theta}=\frac{\partial p}{\partial\theta}\left(\frac{\partial v}{\partial\pi}+\frac{\partial v'}{\partial\pi}+\frac{\partial v''}{\partial\pi}\right)+\frac{\partial p_1}{\partial\pi}\frac{\partial v_1''}{\partial\pi}-$$

$$-\left(1+\frac{\partial p}{\partial\pi}\right)\left(\frac{\partial v}{\partial\theta}+\frac{\partial v'}{\partial\theta}\right)-\frac{\partial p}{\partial\pi}\frac{\partial v''}{\partial\theta}-\frac{\partial p_1}{\partial\pi}\frac{\partial v_1''}{\partial\theta} \quad (251)$$

Um die in diesem Ausdrucke vorkommenden Derivirten nach π zu berechnen, muss man zunächst die Gleichungen

$$m'\sigma'=\mu's',\quad m''\sigma''=\mu''s'',\quad \frac{\partial m}{\partial\theta}+\frac{\partial m'}{\partial\theta}=0,\quad \frac{\partial\mu'}{\partial\theta}+\frac{\partial\mu''}{\partial\theta}=0$$

beachten, woraus sich ergiebt:

$$\frac{\partial m'}{\partial\theta}\sigma'+m'\left[\left(\frac{\partial\sigma'}{\sigma\theta}\right)+\frac{\partial\sigma}{\partial\zeta}\left(\frac{\partial\zeta}{\partial m'}\frac{\partial m'}{\partial\theta}+\frac{\partial\zeta}{\partial\mu'}\frac{\partial\mu'}{\partial\theta}\right)-\frac{\sigma'}{k'}\frac{\partial(p-p_0)}{\partial\theta}\right]=$$

$$=s'\frac{\partial\mu'}{\partial\theta}+\mu'\frac{\partial s'}{\partial\theta}, \quad (252)$$

$$m'' \frac{\partial \sigma''}{\partial \theta} = \mu'' \frac{\partial s''}{\partial \theta} + s'' \frac{\partial \mu''}{\partial \theta},$$

$$\frac{\partial \mu''}{\partial \theta} = -\frac{\partial \mu'}{\partial \theta} = \left(m'' \frac{\partial \sigma''}{\partial \theta} - \mu'' \frac{\partial s''}{\partial \theta} \right) \frac{1}{s''},$$

$$\frac{\partial m}{\partial \theta} = -\frac{\partial m'}{\partial \theta} = \left(m'' \frac{\partial \sigma''}{\partial \theta} - \mu'' \frac{\partial s''}{\partial \theta} \right) \frac{1}{\zeta s''} - \frac{\mu' \frac{\partial s'}{\partial \theta} - m' \left(\frac{\partial \sigma'}{\partial \theta} \right) + \frac{m' \sigma_0'}{k'} \frac{\partial (p - p_0)}{\partial \theta}}{\sigma' - \zeta \frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}}, \tag{253}$$

und schliesslich:

$$\frac{\partial v}{\partial \theta} = -\frac{m \sigma_0}{k} \frac{\partial (p - p_0)}{\partial \theta} + \left(m'' \frac{\partial \sigma''}{\partial \theta} - \mu'' \frac{\partial s''}{\partial \theta} \right) \frac{\sigma}{\zeta s''} - \left[\mu' \frac{\partial s'}{\partial \theta} - m' \left(\frac{\partial \sigma'}{\partial \theta} \right) + \frac{m' \sigma_0'}{k'} \frac{\partial (p - p_0)}{\partial \theta} \right] \frac{\sigma}{\sigma' - \zeta \frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}}, \tag{254}$$

$$\frac{\partial v'}{\partial \theta} = -\left(m'' \frac{\partial \sigma''}{\partial \theta} - \mu'' \frac{\partial s''}{\partial \theta} \right) \frac{s'}{s''} + \mu \frac{\partial s'}{\partial \theta}, \tag{255}$$

$$\frac{\partial v''}{\partial \theta} = m'' \frac{\partial \sigma''}{\partial \theta}, \quad \frac{\partial v_1''}{\partial \theta} = m_1'' \frac{\partial \sigma''}{\partial \theta}, \tag{256}$$

$$\frac{\partial \sigma''}{\partial \theta} = \frac{\partial \sigma''}{\partial p_1} \frac{\partial p_1}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial \sigma''}{\partial \theta} \right), \quad \frac{\partial s''}{\partial \theta} = \frac{\partial s''}{\partial p_2} \frac{\partial p_2}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial s''}{\partial \theta} \right). \tag{257}$$

Beachtet man die eben erhaltenen Ausdrücke (254)—(257), ebenso wie (201)—(207) und ausserdem (208), so transformirt man folgenderweise den Ausdruck (251):

$$\frac{h_\pi}{\theta} = -\frac{\partial p}{\partial \theta} \left[\frac{\sigma' - \sigma}{\zeta s''} \left(m'' \frac{\partial \sigma''}{\partial p_1} \frac{\partial p_1}{\partial \pi} - \mu'' \frac{\partial s''}{\partial p_2} \frac{\partial p_2}{\partial \pi} \right) - m'' \frac{\partial \sigma''}{\partial p_1} \frac{\partial p_1}{\partial \pi} \right] + \frac{\partial p_1}{\partial \theta} m''_1 \frac{\partial \sigma''}{\partial p_1} \frac{\partial p_1}{\partial \pi} -$$

$$- \left(1 + \frac{\partial p}{\partial \pi} \right) \left[\left(\frac{m}{k} + \frac{m'}{k'} \right) \frac{\partial p_0}{\partial \theta} + \frac{m' \sigma_0'}{k'} \frac{\frac{\partial s'}{\partial \theta}}{\frac{\partial s'}{\partial q}} + m' \left(\frac{\partial \sigma'}{\partial \theta} \right) - \frac{\sigma' - \sigma}{\zeta s''} \left(m'' \frac{\partial \sigma''}{\partial \theta} - \mu'' \frac{\partial s''}{\partial \theta} \right) \right] -$$

$$- \frac{\partial p}{\partial \pi} m'' \frac{\partial \sigma''}{\partial \theta} - \frac{\partial p_1}{\partial \pi} m_1'' \frac{\partial \sigma''}{\partial \theta}. \tag{258}$$

Auf ähnliche Weise erhält man weiter:

$$\frac{h_q}{\theta}=\frac{\partial p}{\partial \theta}\left(\frac{\partial v}{\partial q}+\frac{\partial v'}{\partial v}+\frac{\partial v''}{\partial q}\right)+\frac{\partial p_1}{\partial \theta}\frac{\partial v_1''}{\partial q}-\left(\frac{\partial p}{\partial q}-1\right)\frac{\partial v}{\partial \theta}-$$

$$-\frac{\partial p}{\partial q}\left(\frac{\partial v'}{\partial \theta}+\frac{\partial v''}{\partial \theta}\right)-\frac{\partial p_1}{\partial q}\frac{\partial v_1''}{\partial \theta}=$$

$$=\frac{\partial p}{\partial \theta}\left[\frac{m'\sigma_0'}{k'}\frac{\frac{\partial s'}{\partial \theta}}{\frac{\partial s'}{\partial q}}-\frac{\sigma'-\sigma}{\zeta s''}\left(m''\frac{\partial \sigma''}{\partial p_1}\frac{\partial p_1}{\partial q}-\mu''\frac{\partial s''}{\partial p_2}\frac{\partial p_2}{\partial q}\right)+m''\frac{\partial \sigma''}{\partial p_1}\frac{\partial p_1}{\partial q}\right]+$$

$$+\frac{\partial p_1}{\partial \theta}m_1''\frac{\partial \sigma''}{\partial p_1}\frac{\partial p_1}{\partial q}-$$

$$-\frac{\partial p}{\partial q}\left[\left(\frac{m'\sigma_0'}{k'}+\frac{m\sigma_0}{k}\right)\frac{\partial p_0}{\partial \theta}+\frac{m'\sigma_0'}{k'}\frac{\frac{\partial s'}{\partial \theta}}{\frac{\partial s'}{\partial q}}-\frac{\sigma'-\sigma}{\zeta s''}\left(m''\frac{\partial \sigma''}{\partial \theta}-\mu''\frac{\partial s''}{\partial \theta}\right)+\right.$$

$$\left.+m''\frac{\partial \sigma''}{\partial \theta}\right]$$

$$+\left(\frac{\partial p}{\partial q}-1\right)m'\left(\frac{\partial \sigma'}{\partial \theta}\right)-\frac{m\sigma_0}{k}\frac{\partial(p-p_0)}{\partial \theta}-$$

$$-\mu'\frac{\partial s'}{\partial \theta}\left(1-\frac{1}{\zeta}\frac{\sigma_0'}{k'}\frac{1}{\frac{\partial s'}{\partial q}}\right)+\frac{\sigma}{\zeta s''}\left(m''\frac{\partial \sigma''}{\partial \theta}-\mu''\frac{\partial s''}{\partial \theta}\right)-\frac{\partial p_1}{\partial q}m_1''\frac{\partial \sigma''}{\partial \theta}, \tag{259}$$

$$\frac{h_{m''}}{\theta}=\frac{\partial p}{\partial \theta}\left(\frac{\partial v}{\partial m''}+\frac{\partial v'}{\partial m''}+\frac{\partial v''}{\partial m''}\right)+\frac{\partial p_1}{\partial \theta}\frac{\partial v_1''}{\partial m''}=$$

$$=\frac{\partial p}{\partial \theta}\left(\sigma''-\sigma-(\sigma'-\sigma)\frac{\zeta_1}{\zeta}\right), \tag{260}$$

$$\frac{h_{m_1''}}{\theta}=\frac{\partial p}{\partial \theta}\left(\frac{\partial v}{\partial m''_1}+\frac{\partial v'}{\partial m''_1}+\frac{\partial v''}{\partial m''_1}\right)+\frac{\partial p_1}{\partial \theta}\frac{\partial v_1''}{\partial m_1''}=$$

$$=\frac{\partial p_1}{\partial \theta}\sigma''-\frac{\partial p}{\partial \theta}\sigma. \tag{261}$$

Die Berechnung von C wollen wir der Einfachheit halber nur für den Fall ausführen, wo man die thermische und die elastische Ausdehnung der Flüssigkeiten vernachlässigen darf, d. h. wo die Annahmen

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k'} = 0, \quad \frac{\partial \sigma}{\partial \theta} = \frac{\partial \sigma'}{\partial \theta} = 0, \quad \sigma' = \sigma, \quad \lambda = 0 \tag{262}$$

zulässig werden. Beachtet man unter dieser Voraussetzung die Gleichungen (260) und (261), so erhält man:

$$\begin{gathered} \frac{\partial}{\partial m''}\left(\frac{C}{\theta}\right) = \frac{\partial}{\partial \theta}\left(\frac{h_{m''}}{\theta}\right) = \frac{\partial}{\partial \theta}\left[\frac{\partial p}{\partial \theta}(\sigma'' - \sigma)\right], \\ \frac{\partial}{\partial m_1''}\left(\frac{C}{\theta}\right) = \frac{\partial}{\partial \theta}\left(\frac{h_{m''_1}}{\theta}\right) = \frac{\partial}{\partial \theta}\left[\frac{\partial p_1}{\partial \theta}(\sigma'' - \sigma) - \frac{\partial p_2}{\partial \theta}\sigma\right], \end{gathered} \tag{263}$$

woraus folgt:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{\partial}{\partial \theta}\left[(\sigma'' - \sigma)\left(m'' \frac{\partial p}{\partial \theta} + m_1'' \frac{\partial p_1}{\partial \theta}\right) - \sigma m_1'' \frac{\partial p_2}{\partial \theta}\right] + \Phi(\pi, q, \theta). \tag{264}$$

Um die Function Φ zu bestimmen, differenzire man die Gleichung (264) nach π und vergleiche man das Resultat mit dem nach Φ differenzirten Ausdruck (258). Man erhält alsdann, indem man die Annahmen (262) beachtet:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \pi}\left(\frac{C}{\theta}\right) = \frac{\partial}{\partial \theta}\Bigg[\frac{\partial \sigma''}{\partial p_1}\frac{\partial p_1}{\partial \pi}\left(m'' \frac{\partial p}{\partial \theta} + m_1'' \frac{\partial p_1}{\partial \theta}\right) + \\ + (\sigma'' - \sigma)\left(m'' \frac{\partial^2 p}{\partial \theta \, \partial \pi} + m_1'' \frac{\partial^2 p_1}{\partial \theta \, \partial \pi}\right)\Bigg] + \\ + \frac{\partial \Phi}{\partial \pi} = \frac{\partial}{\partial \theta}\left(\frac{h_\pi}{\theta}\right) = \end{aligned} \tag{265}$$

$$= \frac{\partial}{\partial \theta}\left[\frac{\partial p}{\partial \theta} m'' \frac{\partial \sigma''}{\partial p_1}\frac{\partial p_1}{\partial \pi} + \frac{\partial p_1}{\partial \theta} m_1'' \frac{\partial \sigma''}{\partial p_1}\frac{\partial p_1}{\partial \pi} - \frac{\partial p}{\partial \pi} m'' \frac{\partial \sigma''}{\partial \theta} - \frac{\partial p_1}{\partial \pi} m_1'' \frac{\partial \sigma''}{\partial \theta}\right],$$

woraus folgt:

$$\frac{\partial^2}{\partial \theta^2}\left[m'' \frac{\partial p}{\partial \pi}(\sigma'' - \sigma) + m''_1 \frac{\partial p_1}{\partial \pi}(\sigma'' - \sigma)\right] + \frac{\partial \Phi}{\partial \pi} = 0.$$

Da aber der Annahme (262) gemäss

$$\frac{\partial p_2}{\partial \pi} = 0$$

zu setzen ist und da nach (209) und (210)

$$m'' \frac{\partial p}{\partial \pi}(\sigma'' - \sigma) + m_1'' \frac{\partial p_1}{\partial \pi}(\sigma'' - \sigma) = (m'' + m_1'')\sigma,$$

so ergiebt die Gleichung (266):

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \pi} = 0, \quad \Phi = \psi(q, \theta). \tag{267}$$

Die Function ψ bestimmt man, indem man die Gleichung (264) nach q differenzirt und mit dem nach θ differenzirten Ausdruck (259) vergleicht. Man erhält also:

$$\frac{\partial}{\partial \theta}\left[\frac{\partial \sigma''}{\partial p_1}\frac{\partial p_1}{\partial q}\left(m''\frac{\partial p}{\partial \theta} + m_1''\frac{\partial p_1}{\partial \theta}\right) + (\sigma'' - \sigma')\frac{\partial}{\partial \theta}\left(m''\frac{\partial p}{\partial q} + m_1''\frac{\partial p_1}{\partial \theta}\right)\right] -$$
$$- \sigma m_1'' \frac{\partial^2 p_2}{\partial \theta \, \partial q} + \frac{\partial \psi}{\partial q} =$$
$$= \frac{\partial}{\partial \theta}\left[\frac{\partial p}{\partial \theta} m'' \frac{\partial \sigma''}{\partial p_1}\frac{\partial p_1}{\partial q} + \frac{\partial p_1}{\partial \theta} m_1'' \frac{\partial \sigma''}{\partial p_1}\frac{\partial p_1}{\partial q} - \frac{\partial p}{\partial q} m'' \frac{\partial \sigma''}{\partial \theta} - \right.$$
$$\left. - \mu' \frac{\partial s'}{\partial \theta} + \frac{s}{s''}\left(m''\frac{\partial \sigma''}{\partial \theta} - \mu''\frac{\partial s''}{\partial \theta}\right) - \frac{\partial p_1}{\partial q} m_1'' \frac{\partial \sigma''}{\partial \theta}\right]. \tag{268}$$

Da aber

$$m''\sigma'' = \mu'' s'', \quad m''\frac{\partial \sigma''}{\partial \theta} = \mu''\frac{\partial s''}{\partial \theta} + s\frac{\partial \mu''}{\partial \theta}, \quad \frac{\partial \mu'}{\partial \theta} = -\frac{\partial \mu''}{\partial \theta}, \quad v' = \mu' s',$$

so erhält man aus (268):

$$\frac{\partial}{\partial \theta}\left[m''\frac{\partial^2 p}{\partial \theta \partial q}(\sigma'' - \sigma) + m_1''\frac{\partial^2 p_1}{\partial \theta \partial q}(\sigma'' - \sigma) - m_1''\frac{\partial^2 p_2}{\partial \theta \partial q}\sigma\right] + \frac{\partial \psi}{\partial q} =$$
$$= -\frac{\partial}{\partial \theta}\left[\frac{\partial p}{\partial q} m'' \frac{\partial \sigma''}{\partial \theta} - \frac{\partial p_1}{\partial q} m'' \frac{\partial \sigma''}{\partial \theta} - \frac{\partial v'}{\partial \theta}\right],$$

oder

$$\frac{\partial^2}{\partial \theta^2}\left[\left(m''\frac{\partial p}{\partial q} + m_1''\frac{\partial p_1}{\partial q}\right)(\sigma'' - \sigma) - m_1''\frac{\partial p_2}{\partial q}\sigma\right] + \frac{\partial \psi}{\partial q} = -\frac{\partial^2 v'}{\partial \theta^2}. \tag{269}$$

Da aber nach (213) und (214) und der Annahme (262) gemäss

$$\frac{\partial p_1}{\partial q}(\sigma''-\sigma)-\frac{\partial p_2}{\partial q}=\sigma \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}(m_1''\sigma)=0$$

ist, so ergiebt sich schliesslich:

$$\psi=-\int\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\left[m''\frac{\partial p}{\partial q}(\sigma''-\sigma)+v'\right]dq+F(\theta). \qquad (270)$$

Beachtet man nun den Ausdruck (209) mit Rücksicht auf (262), so erhält man

$$m''\frac{\partial p}{\partial q}(\sigma''-\sigma)=-m''\sigma\left(1-\frac{\sigma''}{s''}\frac{s'}{\sigma'}\right)=-m''\left(\sigma-s'\frac{\sigma''}{s''}\right)=$$
$$=-m''\sigma+\mu''s'=-m''\sigma+Ms'-v' \qquad (271)$$

wobei

$$M=\mu'+\mu''.$$

Da aber ausserdem

$$s'q=R\theta \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 s'}{\partial\theta^2}=0$$

ist, so verwandelt sich der Ausdruck (270) in

$$\psi=-\int M\frac{\partial^2 s'}{\partial\theta^2}dq+F(\theta)=F(\theta),$$

und demzufolge ergiebt sich

$$\frac{C}{\theta}=\frac{\partial}{\partial\theta}\left[(\sigma''-\sigma)\left(m''\frac{\partial p}{\partial\theta}+m_1''\frac{\partial p_1}{\partial\theta}\right)-\sigma m_1''\frac{\partial p_2}{\partial\theta}\right]+F(\theta).$$

Kiew, Juli 1901.

PERTURBATIONS MAGNÉTIQUES PRODUITS PAR LES TRAMWAYS ÉLECTRIQUES A L'OBSERVATOIRE DE NICE

PAR

E. MASCART.

La plupart des Observatoires magnétiques, dans presque tous les pays, ont été troublés par l'établissement de tramways électriques dans leur voisinage. Les travaux relatifs au magnétisme terrestre, si importants pour la physique du globe et qui ont repris une si grande faveur à la fin du siècle dernier, en sont singulièrement compromis.

Lorsque les déviations des barreaux aimantés, dues aux courants industriels, se manifestent à peu près indifféremment dans les deux sens, comme on l'observe le plus souvent pour les composantes horizontales du champ magnétique, il est possible de les étouffer, pour ainsi dire, par un système convenable d'amortisseurs et de rétablir la continuité des courbes enregistrées. M. Moureaux a obtenu ainsi des résultats très satisfaisants à l'observatoire du Parc St. Maur; malgré la proximité des lignes de tramways, les courbes du déclinomètre et du bifilaire y traduisent encore très fidèlement la marche diurne ainsi que les perturbations telluriques. Toutefois, il faut alors renoncer à l'étude des vibrations rapides dont les recherches récentes semblent promettre des conséquences du plus haut intérêt.

Si les troubles causés par les tramways ont une tendance à prédominer dans le même sens, et cette circonstance se produit surtout pour la composante verticale, alors il n'y a plus d'autre remède que de transférer plus loin l'observatoire magnétique; cette solution radicale n'est pas toujours possible.

Le beau mémoire de M. Rücker [1]) a nettement posé les conditions du problème pour les tramways à trolley, avec retour partiel du courant par les rails.

Sur un terrain à peu près horizontal, si la terre peut être considérée comme un conducteur homogène, les fuites dans le sol (source and sink) y provoquent des courants, dits vagabonds, dont la distribution est symétrique auteur de la verticale. Leur action dans le plan horizontal équivaut à celle d'un courant rectiligne vertical de même intensité totale et elle est moitié moindre que si ce courant unique était indéfini dans les deux sens. Quelles que soient la position et l'importance de ces fuites, les troubles qui en resultent n'ont que des composantes horizontales.

Le courant principal I de la ligne peut ainsi être décomposé en deux parties, une fraction $L\,I$ qui fait retour par les fuites en différents points, et un autre $(1—L)\,I$ qui se propage par les rails. Ce surplus est formé de deux courants parallèles et de sens contraires dont l'action est en raison inverse du carré de la distance; elle devient rapidement négligeable dès que la distance est grande par rapport à la hauteur du fil de ligne au dessus de la voie.

Il ne reste ainsi à considérer que l'action des fuites, dont le total est $L\,I$, et celle du courant moyen correspondant sur la ligne, où au moins du courant équivalent. En réalité on doit calculer la fuite en chaque point par l'excès de potentiel du rail sur le sol, ce qui conduit à la même équation différentielle que le problème de la barre de Fourier, mais le courant équivalent sur la ligne est de même ordre que les fuites $L\,I$.

Considérons une ligne linéaire dont les points A et B désignent le générateur d'électricité et le moteur. Soient y la distance normale de l'observatoire M à cette ligne, α et β les angles que font les droites MA et MB de part et d'autre avec cette normale. Dans le cas très particulier où les fuites $L\,I$ n'auraient lieu qu'à la source et au moteur, il est facile de déterminer le champ magnétique produit au point M.

En prenant l'axe des x parallèle à la ligne, l'axe des y suivant la

---

[1]) A. W. Rücker, *droceed of the Phys. Soc. of Londen*, vol. XVII, p. VI, p. 609; 1901.

normale considirée et l'axe de z vertical, les composantes parallèles aux axes et le champ horizontal H ont pour expressions:

$$X = \frac{LI}{y}(cos^2 \alpha - cos^2 \beta) = \frac{LI}{2y}(cos\, 2\alpha - cos\, 2\beta),$$

$$Y = \frac{LI}{2y}(sin\, 2\alpha + sin\, 2\beta),$$

$$Z = \frac{LI}{y}(sin\, \alpha + sin\, \beta),$$

$$H^2 = \left(\frac{LI}{y}\right)^2 \frac{1 - cos\, 2\,(\alpha + \beta)}{2}.$$

Si on déplace le point M parallèlement à la voie, la somme $tg\,\alpha + tg\,\beta$ est constante, et le maximum a lieu pour les composantes Y et Z lorsque les angles α et β sont égaux, c. à. d. quand le point M se trouve sur la normale au milieu de la droite AB.

La valeur de H est maximum pour la condition $2\,(\alpha + \beta) = \pi$ c. à. d. quand l'angle apparent $\alpha + \beta$ de la droite AB est de 90°.

Lorsque la voiture est en marche, l'angle β relatif à la position du moteur est seul variable; la condition du maximum est alors différente pour chacune des composantes, mais elle reste la même pour le champ horizontal H.

J'insisterai seulement sur la composante verticale. Pour une ligne très longue, la source d'électricité et le moteur étant très éloignés de part et d'autre de la normale, les angles α et β sont presque droits et on a sensiblement

$$Z = 2\frac{LI}{y}.$$

D'après les expériences de M. Rücker et les observations antérieures, le coefficient L, qui correspond, non pas simplement à l'ensemble des fuites, mais à ce qu'on appelle le courant équivalent sur la ligne, ne serait pas supérieur à $\frac{1}{5}$.

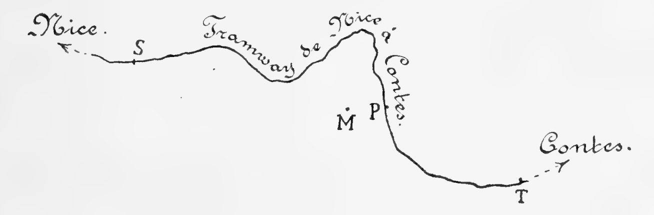
Avec un courant de 100 ampères, ou 10 C. G. S., la composante verticale à 500 mètres de distance serait

$$Z = 2\,\frac{2}{5.10^4} = 8.10^{-5} = 8\,\gamma,$$

γ désignant un champ de 10^{-5} C. G. S., ou un cent millième de GAUSS, d'après la dénomination adoptée par le congrès des Electriciens à Paris en 1900.

Les troubles constatés à l'observatoire de Nice sont beaucoup plus importants qu'on ne pouvait le prévoir par ce calcul.

Les tramways électriques vont de Nice à Contes, sur la route de Turin, en longeant la rivière du Paillon, comme l'indique le croquis ci-joint. Le pavillon magnétique M est situé sur le mont Gros. Sa



distance horizontale au point le plus voisin P de la ligne des tramways est de 530 mètres et la différence de niveau de 300 mètres.

Le déclinomètre est peu affecté et le barreau du bifilaire exécute des oscillations rapides autour de sa position moyenne. Un amortinement convenable permettrait donc d'améliorer, dans les limites signalées précédemment, les courbes enregistrées par ces deux instruments.

Il n'en est plus de même pour la balance magnétique dont le barreau se déplace toujours dans le même sens, d'un côté ou de l'autre de la position moyenne, suivant que la ligne est reliée au pôle positif ou au pôle négatif du générateur.

L'effet produit varie naturellement avec la position du moteur et en raison de l'énergie dépensée, laquelle est plus grande à la montée (de Nice à Contes) qu'à la descente, surtout quand on remorque une ou deux voitures.

A la descente, l'influence du courant commence à devenir sensible lorsque le moteur se trouve vers le point T à 2200 mètres environ du pavillon magnétique; elle se manifeste plus tôt à la montée, vers le point S, à près de 3 kilomètres.

La plus grande variation de la composante verticale peut atteindre $\pm$ 60 γ, au moment òu le moteur se trouve au point P le plus rapproché du pavillon, à proximité d'un arrêt. Des maxima correspondent également aux démarrages du moteur après les arrêts, alors que le courant s'exagère d'une manière momentanée.

D'après les renseignements fournis par les industriels, le courant moyen est d'environ 30 ampères par moteur et peut être doublé dans certaines cas; on doit donc admettre qu'il atteint parfois 100 ampères, lorsque deux moteurs se trouvent en même temps sur la ligne.

Ces conditions sont loin d'être suffisantes pour expliquer l'importance des effets observés. En assimilant la voie à une ligne droite, la position du moteur au point P, alors que le trouble est maximum, réduirait la composante verticale à $\frac{LI}{y}$, ce qui ne ferait encore que $4\,\gamma$.

Il est vrai que la route est très irrégulière et qu'elle contourne le pavillon magnétique. Pour cette position du moteur, le courant pourrait être assimilé à une demi-circonférence ayant son centre sur la verticale du pavillon, auquel cas la composante verticale du champ troublant serait de l'ordre de $\pi \frac{LI}{y}$.

En supposant même que le coefficient L soit égal à l'unité, hypothèse inadmissible, le maximum ne dépasserait pas $40\,\gamma$. Il parait en résulter que l'exagération des effets observés à Nice doit être attribuée à d'autres causes.

Les conditions topographiques semblent prédominantes et les considérations sur lesquelles sont basés les calculs de M. Rücker ne peuvent plus s'appliquer.

Il faut remarquer, en effet, que la route a d'un côté le lit du Paillon, large et profond, et presque toujours à sec comme on le sait; de l'autre côté le sol est rocheux et se relève rapidement.

Il n'est plus possible d'assimiler le sol a un conducteur homogène; les courants vagabonds ne sont plus symétriques autour de la verticale, ils suivent le plus court chemin, au point de vue de la conductibilité, pour retourner à un autre point de la ligne ou vers le générateur, de sorte qu'ils interviennent dans la composante verticale.

Une situation aussi complexe ne se prête guère à des études théoriques. Il ne semble pas inutile de la signaler comme un exemple, intéressant à divers points de vue, des questions que soulève la multiplication des lignes d'électricité industrielle.

DESCRIPTION D'UN APPAREIL AVERTISSEUR DE LA PRÉSENCE DU GRISOU, DU GAZ D'ÉCLAIRAGE, OU DE VAPEURS INFLAMMABLES DANS L'AIR

PAR

G. GUGLIELMO.

Il y a plus d'un siècle que Davy a imaginé sa lampe de sûreté pour empêcher l'explosion du grisou mélangé à l'air, et que cette lampe sert, par sa façon de brûler, à déceler la présence de ce gaz. D'autres appareils plus sensibles ont été imaginés dans ce dernier but. J'en rappelle deux: l'un de Ansell, fondé sur l'osmose des gaz, et un autre fondé sur la variation de hauteur du son produit par un tube, suivant la densité du gaz. Le premier ne peut pas fonctionner si le développement du grisou se produit très lentement, car alors, à mesure que ce gaz pénètre dans l'osmoscope, l'air a tout le temps d'en sortir; il ne se produit donc qu'une différence de pression insignifiante. L'autre appareil, très ingénieux, n'est pas d'un usage commode: il faut un tuyau actionné par l'air pur et ses indications ne peuvent être observées que sur place. Pourtant il se produit toujours et bien souvent des explosions formidables dues au grisou, et quelquefois au gaz d'éclairage ou à des vapeurs inflammables.

Ces explosions cesseraient probablement de se produire, ou se produiraient très rarement et seulement par inadvertance des personnes responsables, si l'on avait, pour indiquer la présence du grisou, du gaz d'éclairage ou des vapeurs inflammables, un appareil simple, d'un usage sûr et commode, peu sujet à se déranger, pouvant fonctionner sans interruptions et sans surveillance, et avertissant, même à une grande distance, de la présence dans l'air d'une quantité du gaz dangereux bien inférieure encore à celle nécessaire pour que l'explosion soit possible. L'usage d'un tel appareil, supposé qu'il existât, pourrait même être imposé par la loi non seulement dans les houillères, mais aussi dans les usines ou les depôts ou peuvent se developper des gaz explosifs ou dangereux.

Je crois qu'un appareil jouissant de ces avantages serait le „baroscope'' (convenablement modifié), instrument bien connu en Physique, qui consiste en une balance assez sensible, aux deux bras de laquelle sont suspendus deux corps ayant dans l'air des poids apparents égaux et par cela se faisant équilibre, mais de volumes très différents, comme par exemple une sphère creuse et fermée en laiton mince et un morceau massif de laiton ou de plomb.

Le poids d'un litre d'air et la poussée qu' éprouve dans l'air un corps de 1 dm.^{3} de volume, dans les conditions moyennes de température et de pression, sont environ de 1,2 gr.; le poids d'un litre et la poussée par dm.^{3} sont 0,67 gr. pour le méthane, la différence entre les poussées dans l'air et dans la grisou est donc environ de un demi gramme par dm^3. Si un baroscope est en équilibre avec le fléau horizontal dans l'air, et qu' à cet air vienne se mêler 1/100 du volume de grisou, la poussée qui s'exerce sur la sphère creuse décroîtra de 5 mgr. par litre de capacité de la sphère. Elle s'abaissera donc comme si l'on y avait ajouté un poids de 5 mgr. et pourra, en fermant un circuit électrique, actionner une ou plusieurs sonneries. Cet appareil, qui peut être construit très simplement et très économiquement, peut être placé dans tous les endroits où l'on peut craindre la présence du grisou, et dans un tableau on pourra voir de la façon usuelle quel est celui des appareils qui donne l'alarme. Le même appareil peut aussi être construit de façon qu'il soit portatif, et un ouvrier allant dans une cave ou une galerie abandonnée pourrait aisément emporter avec soi l'instrument et observer avec les précautions convenables s'il y a traces de grisou.

Un désavantage assez grave de cet appareil, mais que l'on peut éviter aisément, consiste dans le fait que la balance penche aussi du côté de la sphère creuse lorsque la température croît ou que la pression décroît. Lorsque la température augmente de 1° C. le poids d'un litre d'air et la poussée par litre décroissent en moyenne de 4 mgr., et lorsque la pression décroît de 1 mm. la poussée décroît en moyenne de 1,65 mgr. Les variations de la température sont assez lentes et régulières et l'on pourrait régler l'appareil à de longs intervalles, de façon que le fléau fût horizontal à la température moyenne; mais les variations de la pression sont tout à fait irrégulières et peuvent se produire en peu de temps. Un abaissement de 30 mm. au dessous de la pression moyenne serait indiquée par l'instrument comme s'il y avait dans l'air dix centièmes en volume de grisou. On

pourrait objecter que, puisque les basses pressions et les hautes températures sont des conditions très favorables au développement du grisou, cette augmentation de sensibilité dans ces conditions serait peut-être désirable. Toutefois, puisqu' il ne manque pas d'appareils très répandus indiquant la pression et la température, il me paraît préférable que le baroscope soit disposé de façon qu' il indique seulement et avec exactitude la proportion du grisou dans l'air.

Dans ce but j'ai imaginé plusieurs dispositions. La plus simple et la plus directe est de faire usage d'une sphère creuse qui, au lieu d'être complètement fermée, est en communication avec l'air extérieur par un tube très capillaire et aussi long que possible. Alors puisque la température et la pression varient également pour l'air extérieur et pour l'air intérieur qui conservent la même densité, le poids de cet air est toujours égal à la poussée qu'il éprouve et les variations de cette dernière, dues aux variations de la pression et de la témperature, ne peuvent agir sur la balance. Mais, si du grisou vient à se mélanger à l'air extérieur, il ne peut pénétrer dans la sphère que par diffusion par un tube très long et très capillaire, et la sphère peut donc pratiquement être considérée comme fermée pour le grisou.

Bien qu'il résulte des valeurs des coefficients de diffusion des gaz que la quantité de grisou, qui peut pénétrer dans un temps très long, même si le tube de communication n'est ni très long ni très capillaire, est très petite, j'ai voulu m' en assurer par une expérience directe, seulement j'ai expérimenté avec le gaz d'éclairage. J'ai pris une boule de verre de 100 cm.^{3} de capacité, communiquant avec l'air extérieur par un tube long de 12 cm. et de 0,6 mm. de diamètre et je l'ai pesée avant et après l'avoir laissée séjourner plusieurs heures dans du gaz d'éclairage, avec le tube vertical et l'ouverture en haut. Dans les 3 premières heures la boule n'a perdu que 0,30 mgr. de poids par heure, dans les dix heures suivantes 0,52 par heure, dans les onze suivantes 0,42 mgr., dans les treize suivantes 0,185 mgr. et dans les onze suivantes 0,170, par heure. Si l'ouverture du tube se trouve en bas, le gaz d'éclairage moins lourd que l'air monte plus aisément dans le tube, toutefois la différence n'est pas très grande; ayant renouvelé l'air de la boule, j'ai trouvé que dans ces conditions elle perdait 0,5 mgr. par heure dans les trois premières heures et 0,5 mgr. aussi dans les dix suivantes.

J'ai expérimenté avec un tube qui n'était ni aussi long ni aussi capillaire que possible, afin que les résultats fussent mesurables; avec ce tube

la perte de poids de la boule a été de 10 mgr. en 24 heures, et si la proportion du gaz d'éclairage, au lieu d'être toujours égale à 1, avait crû régulièrement de 0 a 1, la perte de poids aurait été de 5 mgr., ce qui dans le grisoumètre aurait causé une erreur en moins assez sensible. Cette erreur est d'ailleurs d'autant plus grande que la variation de la quantité de grisou dans l'air se produit plus lentement. Il faut donc que le tube soit aussi long que possible (en le repliant plusieurs fois afin qu'il tienne peu de place) et aussi capillaire qu'il est possible sans avoir à craindre son obstruction.

Au lieu d'un tube très long et très capillaire on peut aussi faire usage d'un court tube de 2 a 3mm. de diamètre, replié en U et finissant par un petit entonnoir contenant une goutte d'un liquide non volatil. Elle n'empêche pas les variations de volume de l'air intérieur de la sphère creuse, n'empêche pas l'air d'en sortir ou d'y rentrer, mais empêche presque absolument le grisou de pénétrer dans cette sphère. Afin que les déplacements du liquide ne fassent point varier l'inclinaison de la balance, il faut que le plan du tube en U soit perpendiculaire au fléau.

On peut aussi compenser l'effet des variations de la température et de la pression de l'air en fixant au fléau, et parallèllement à lui, un petit thermomètre à air, c'est à dire un tube capillaire ouvert à un bout, ayant à l'autre une petite boule, et contenant une colonne d'un liquide non volatil et sans action sur l'air (nitrobenzine, chinoline, mercure etc.) Les variations de la température et de la pression font déplacer la colonne liquide, et varier le moment de son poids; si la boule se trouve du côté de la sphère creuse et si l'on a: $\frac{V}{v}.\frac{L}{l}=\frac{d}{a}$, V et v étant les volumes de l'air dans la sphère creuse et dans la boule du thermomètre à air, L et l les longueurs des bras de la balance et de la colonne liquide, d et a les densités du liquide et de l'air, les effets des variations susdites se compenseront exactement. Si le thermomètre à air est replié en haut à ses deux extrémités et finit au bout ouvert par un entonnoir sphérique, le liquide peut remplir tout le tube et une partie de la boule et de l'entonnoir; dans ce cas l est la distance entre les axes de la boule et de l'entonnoir et elle est constante, tandis que l'on peut faire varier aisément le volume v de l'air.

Enfin si le thermomètre compensateur était à mercure et non à air (le mercure remplissant la boule et une partie du tube capillaire ou remplissant aussi une partie de l'entonnoir), il pourrait compenser les

variations de la température, et l'instrument pourvu d'un petit miroir, pourrait servir à indiquer les variations de la pression atmosphérique. Si la correction produite par ce thermomètre était trop forte, on pourrait la diminuer en inclinant le thermomètre.

La construction d'une balance trébuchant avec sûreté pour un excès de charge de 5 mgr., et pouvant ainsi indiquer, avec une sphère creuse de 1 litre de capacité, la présence dans l'air de $^1/_{100}$ en volume de grisou, ne présente pas de difficulté. Les frottements et les défauts de construction sont d'autant plus sensibles que la balance est plus chargée, mais les poids du baroscope ne sont pas très lourds. La sphère creuse du baroscope de notre Cabinet de Physique a à peu près la capacité de $^1/_2$ litre, et pèse 60 grammes: une sphère ou un cylindre en lame mince d'aluminium pèserait beaucoup moins. D'ailleurs, en augmentant le volume de la sphère ou du cylindre creux et en conservant la même épaisseur des parois, la capacité croît beaucoup plus rapidement que le poids. Ainsi un cylindre en laiton mince, que j'ai fait construire, de 4 litres de capacité, sensible à une variation dans la poussée de 2 cgr. pour 1 centième de grisou, pèse seulement 150 grammes.

Le baroscope de ce Cabinet de Physique, étant construit pour trébucher dans le vide, n'avait pas la sensibilité ni la précision requises; mais les balances de Mohr très répandues et se vendant à bas prix ont une précision suffisante, seulement elles doivent être rendues plus sensibles en y enroulant du fil de plomb pour soulever le centre de gravité.

D'ailleurs il ne faut pas toujours que la balance soit sensible au centième de grisou, la proportion nécessaire pour qu'une explosion se produise étant de beaucoup supérieure. Je crois qu'elle a été déterminée avec exactitude par Berthelot, mais n'ayant pu me procurer les résultats de ses expériences j'ai fait quelques déterminations approximatives, en jetant des allumettes allumées dans une bouteille où il y avait un mélange d'air et de gaz d'éclairage; j'ai trouvé ainsi que pour une proportion de 6% en volume il ne se produisait jamais d'explosion, mais qu'elle se produisait toujours pour une proportion de 7%.

Toutefois, j'ai cherché à simplifier de plusieurs façons la construction de la balance qui doit servir à cet instrument, et je crois que quelques unes de ces simplifications ne seront pas sans utilité. On sait quels soins sont nécessaires dans la construction et la fixation des trois couteaux d'une balance; les arêtes doivent être très aigues, bien droites, et bien parallelles; si le crochet des plateaux se déplace ou se dérange,

la balance peut pencher d'un côté ou perdre sa sensibilité. J'ai cherché à éviter ces mouvements dans le baroscope en soudant les deux poids au fléau, qui d'ailleurs était formé par un tube en laiton à paroi mince. Ce baroscope, formé par un tube en métal portant à ses deux bouts la sphère creuse et le poids massif avec le couteau (que je décrirai bientôt) au milieu, est d'un usage très commode, de construction aisée, et facilement portatif. On pourrait augmenter la rigidité du fléau en faisant usage d'un tube plat au lieu de rond, avec le couteau normal à ses faces, mais je ne crois pas que cela soit nécessaire.

Cette disposition n'est pas sans inconvenients. Elle ne permet pas de vérifier l'exactitude du fléau, qui pourtant est le plus sujet à se déranger; ainsi nous n'avons aucun moyen pour contrôler si l'inclinaison de la balance n'est pas produite par quelque dérangement; il faut se fier à la finesse de la construction, ou la placer dans l'air pur, ou encore la comparer avec une balance reconnue exacte. Dans la balance à poids suspendus on peut vérifier le fléau sans charges, tandis que dans notre balance ces charges ne peuvent être changées que bien difficilement. De plus lorsqu' un excès de poids fait pencher la balance, il doit vaincre non seulement le poids du fléau, comme dans les balances à poids suspendus, mais même le poids total du fléau et des charges. Il faut pourtant que le centre de gravité soit très rapproché du point d'appui, et un petit déplacement du premier, causé par flexion ou un mauvais usage de l'instrument peut faire varier considérablement la sensibilité et la position normale d'equilibre.

Ainsi, pour qu' une balance à poids fixes, pesant en tout 150 grammes, avec des bras de 100 cm., pencher de 1 mm. sur 100, il faut que la distance entre le point d'appui et le centre de gravité soit de $^1/_{15}$ de millimètre.

Cependant j'ai construit deux baroscopes à poids fixes, l'un en verre avec une boule de 200 mm.^{3} pesant en tout 25 gr. (j'ai soufflé aussi des boules de $^1/_2$ litre pesant environ 10 gr.), une et l'autre en laiton avec, boule de $^1/_2$ litre pesant en tout 150 gr.; bien que les couteaux aient été fixés avec du mastic (un mélange de colophane et de gomme laque, parce que la cire à cacheter est plastique et se déforme lentement), il y a déjà un mois qu'il sont en place et que j'expérimente avec eux et ils n'ont rien perdu de leur sensibilité et l'horizontalité du fléau n'a pas changé.

Il me paraît donc démontré qu'un baroscope à poids fixes solidement construit n'est pas sujet à se déranger.

J'ai cherché aussi à remplacer le couteau en acier, qui est sujet à se rouiller dans les galeries humides des mines, et à devenir obtus par l'effet des chocs et d'un maniement un peu rude. J'ai cherché d'abord à le remplacer par deux des billes dont on fait usage pour diminuer le frottement dans les bicyclettes. Au milieu du fléau était soudée une pièce transversale de métal et dans cette pièce les deux billes étaient soudées ou mastiquées, ou vissées de façon que leur partie inférieure fût libre. Elles sont sujettes à se rouiller, mais on peut aisément les remplacer par d'autres. Malheureusement les billes que j'ai acheté ici n'étaient ni très petites ni très polies, et le frottement sur un plan de verre était assez sensible, surtout lorsque la balance était restée immobile pendant plusieurs heures. Je crois qu' avec des billes plus petites et meilleures les résultats pourraient être satisfaisants.

Plus tard, j'ai remplacé les deux billes par deux pointes d'aiguilles à coudre, et j'ai obtenu ainsi toute la sensibilité que je désirais avec très peu de frottement. Toutefois j'ai cru que ces pointes, étant assez sujettes à se casser, n'étaient pas pratiques; je les ai donc remplacées par les pointes un peu arrondies de deux vis, mais celles ci ne fonctionnaient pas bien, peut être par un défaut de construction.

Enfin je me suis servi et me sers encore de deux pointes coniques en verre, avec les extrémités inférieures arrondies à la lampe et par conséquent hémisphériques de $^1/_2$ à 1 mm. de diamètre; elles sont mastiquées dans deux trous de la pièce de métal soudée vers le milieu du fléau.

Elles ne sont pas sujettes à se rouiller, et ne sont point fragiles si l'on a soin de rendre la partie libre très petite, sans que l'inclinaison de la balance soit gênée.

Des pointes arrondies en quartz, ou de petites sphères en quartz ou de rubis seraient peut être préférables, mais je n'ai pas encore pu obtenir avec elles toute la sensibilité ni la précision désirées.

Pour fermer le circuit électrique lorsque la sphère creuse s'abaisse, j'ai fixé avec du mastic à cette sphère un fil de cuivre galvanisé de 0,1 mm. de diamètre et long de 10 cm.; je l'ai fixé de façon qu'il fût droit, horizontal et perpendiculaire à l'axe du fléau; le plus souvent le fil était plus long et enroulé en hélice de 3 mm. de diamètre, ce qui est beaucoup plus flexible et plus maniable. Lorsque la sphère s'abaissait un peu, les deux bouts du fil venaient en contact avec deux pièces métalliques dont on pouvait régler la hauteur, et faisant partie du circuit comprenant la pile et la sonnerie; ce circuit étant alors fermé la sonnerie entrait en action. J'ai craint que

les deux contacts du fil avec les deux pièces métalliques ne fussent, pour une pression assez petite, une sorte de coherer à résistance très grande, et j'avais pensé à substituer à ces pièces deux godets avec du mercure ou de l'eau acidulée, mais cela ne fut pas nécessaire. On pourrait encore disposer sur le fléau, près du couteau et du côté de la sphère creuse, de petits poids en forme de cavaliers; lorsque cette sphère s'abaisse suffisamment ces poids glissent le long du fléau et vont augmenter l'excès de charge.

Pour m'assurer du bon fonctionnement de l'appareil, j'ai répété quelques fois l'épreuve suivante. Le baroscope était placé sur une table assez près du bord, il était recouvert d'un récipient rectangulaire en verre renversé, long de 40 cm. et haut et large de 20 cm., de façon que entre le bord de la table et un des bord inférieurs du récipient il restait un intervalle libre de 2 cm. environ. Je prenais une bouteille de $^1/_2$ litre, je la remplissais de gaz d'éclairage et la débouchais en introduisant son col dans l'intervalle libre. Ainsi le gaz d'éclairage, par sa légèreté spécifique montait dans le recipient renversé et s'y diffusait. Bientôt la balance penchait du côté de la sphère creuse, le circuit devenait fermé et la sonnerie fonctionnait. La proportion de gaz d'éclairage était de $^1/_2$ sur 32, soit à peu près 0,03.

Avant de finir je dirai aussi que cet appareil pourrait servir utilement à d'autres usages; construit de petites dimensions, très léger et très sensible, il pourrait servir pour démontrer à l'école les lois de la diffusion. En disposant plusieurs appareils à diverses hauteurs dans une caisse à parois en verre assez haute, ouverte en haut, et en versant au fond, avec une longue pipette, une couche d'un liquide volatil, par exemple éther sulfurique, chloroforme etc., on verrait successivement les baroscopes pencher du coté du poids massif d'autant plus tôt qu'ils seraient plus proches du liquide, et après quelque temps garderaient une inclinaison constante, tant qu'il y aurait du liquide au le fond de la caisse.

Enfin, une comparaison entre les variations que subit la pression atmosphérique, mesurée par le baromètre, lorsque varie l'altitude, et les variations simultanées indiquées par le baroscope (corrigé pour la température), feraient connaître si la composition de l'air varie sensiblement avec l'altitude. Pour cette détermination le baroscope à poids suspendus serait préférable.

Cagliari, le 1er septembre 1901.

UEBER DIE DARSTELLUNG DER LUFTDRUCKVERTHEILUNG DURCH DRUCKFLÄCHEN UND DURCH ISOBAREN

VON

WILHELM VON BEZOLD.

Um sich von der Vertheilung des Luftdrucks in der Atmosphäre eine Vorstellung zu verschaffen, denkt man sich bekanntlich Flächen gleichen Drucks durch die Atmosphäre gelegt, und zwar für verschiedene Drucke, die sich um bestimmte constante Differenzen von einander unterscheiden. Als solche Differenz wählt man meistens 5 mm. d. h. man betrachtet die Flächen für Drucke, die durch die Gleichung

$$b = 760 \pm 5\,n$$

ausgedrückt in Millimetern, gegeben sind, sodass die constante Differenz $\Delta b = 5$ ist. In speciellen Fällen wählt man wohl auch $\Delta b = 2{,}5$ oder $\Delta b = 1{,}0$.

Sucht man nun die Schnitte dieser Flächen mit einer anderen Fläche von bekannter Lage und Gestalt, so erhält man „Linien gleichen Druckes" d. h. Isobaren im allgemeinsten Sinn des Worts.

Als solche Flächen von bekannter Lage und Gestalt wählt man entweder Niveauflächen der Schwerkraft, und dann sind die Schnittlinien „Isobaren" im gewöhnlichen Sinne des Wortes, oder man sucht die Schnittlinien mit einer vertikalen Fläche, und dann spricht man, nicht ganz correct, von einer Darstellung durch Druckflächen.

Beide Arten der Darstellung haben ihre eigenen Vorzüge und Nachtheile, die ich im Folgenden näher beleuchten will.

Wenn es sich hierbei nicht ganz umgehen lässt, mancherlei Bekanntes zu bringen, so dünkt mir eine derartige Betrachtung doch keineswegs überflüssig, da es den Anschein hat, dass mancher, der täglich von einer der beiden Darstellungsweisen Gebrauch macht, sich doch

trotz der Arbeiten von R. v. Miller Hauenfels [1]) Niels Ekholm [2]) und V. Bjerknes [3]) über verschiedene Eigenthümlichkeiten derselben noch nicht so vollkommen Rechenschaft gegeben hat, als dies wünschenswerth wäre.

Dies gilt ganzbesonders für Untersuchungen über die Vorgänge in den höheren Schichten der Atmosphäre, Untersuchungen, die gerade in der neuesten Zeit erhöhtes Interesse gewonnen haben.

Eine der Hauptfragen, welche man bei Betrachtung einer ungleichförmigen Vertheilung des Luftdrucks aufwirft, ist die nach den Beschleunigungen, welche die Lufttheilchen in Folge dieser Druckvertheilung erfahren. Und zwar ist es in erster Linie die Beschleunigung im horizontalen Sinne d. h. in Niveauflächen der Schwerkraft. Da die darauf senkrechte Componente im Allgemeinen sehr klein ist, so soll sie auch hier unberücksichtigt bleiben. Die Beschleunigung ist am grössten in der Richtung der grössten Druckänderung, d. h. in der des sogenannten Gradienten.

Diese Beschleunigung will ich „Gradientbeschleunigung" nennen und durch den Buchstaben γ bezeichnen.

Im Folgenden soll nun genauer untersucht werden, wie sich die beiden der oben erwähnten Darstellungsarten zur Bestimmung dieser Grösse eignen. Insbesondere soll betrachtet werden, inwiefern sie schon bei flüchtiger Betrachtung eine Orientierung nach dieser Richtung gestatten.

Zu dem Zweck ist es nöhtig, die bekannten Formeln für diese Beschleunigung etwas eingehender zu diskutiren. Gewöhnlich bedient man sich der Gleichung

$$\gamma = \frac{G}{111111} \cdot \frac{13,6}{\rho} \cdot g \tag{Ia}$$

wobei G den sogenannten Gradienten bedeutet, d. h. die Differenz der Barometerstände, die an den Endpunkten einer mit der Richtung der grössten Druckänderung zusammenfallenden 111111 Meter langen

---

[1]) Theoret. Meteorol. Wien 1883.

[2]) Bihang till K. Svenska Vet. Akad. Handlingar. Bd. XVI Abth. I N°. 5 Stockholm 1891.

[3]) K. Svensk. Vet. Akad. Handling. Bd. XXXI N°. 4 Stockholm 1898.

Graden herrschen, ausgedrückt in Millimetern, ρ die Dichtigkeit bezw. die im Cubikmeter enthaltene Luftmasse in Kilogrammen und g die Beschleunigung der Schwerkraft. Das negative Vorzeichen das bei dieser Formel, sowie bei den folgenden vorzusetzen wäre, lasse ich der Einfachheit wegen allenthalben weg, d. h. ich betrachte γ nur dem absoluten Werthe nach.

Da man nicht voraussetzen kann, dass die Druckänderung thatsächlich auf einer so langen Strecke die gleiche sei, so wäre es richtiger, die Gleichung in die Form zu bringen

$$\gamma = \frac{\partial b}{\partial l} \cdot \frac{13,6}{\rho} \cdot g \qquad \text{(I}b\text{)}$$

wobei ∂b die Aenderung des Barometerstandes auf dem in die Richtung der grössten Druckänderung fallende Linienelement ∂l bedeutet. Hieraus sollte alsdann durch die Gleichung

$$\frac{\partial b}{\partial l} = \frac{G}{111111}$$

der Wert von G abgeleitet werden [1].

Endlich aber kann man auch, und dies ist für viele Betrachtungen sehr vortheilhaft,

$$\frac{\partial b}{\partial l} = \frac{\Delta b}{l}$$

setzen, wobei Δb eine ganz bestimte Druckänderug bedeutet, und l die Strecke, um welche man unter der Annahme gleichmässiger Aenderung abermals in der Richtung der grössten Aenderung weiterschreiten muss, um an den Endpunkten dieser Linie die Druckdifferenz Δb zu finden.

Alsdann bekommt die Formel die Gestalt

$$\gamma = \frac{\Delta b}{l} \cdot \frac{13,6}{\rho} \cdot g \qquad \text{(I}c\text{)}$$

Anstatt dieser drei Formeln, die ich in ihrer Gesammtheit kurzweg als die Formeln (I) bezeichnen will, da sie thatsächlich nur etwas verschiedene

[1]) Vgl. C. M. Guldberg et H. Mohn. Études p. 18. Christiania 1876.

Formen ein und derselben Grundformel sind, kann man aber auch noch die nachstehende wesentlich verschiedene benutzen:

$$\gamma = g \, tg \, \alpha \tag{II}$$

wo α der Winkel ist, den eine Fläche constanten Druckes mit der Horizontalen bildet, und zwar abermals im Sinne des grössten Gefälles.

Die Formeln (I) und (II) schliessen sich eng an die beiden obengenannten geometrischen Darstellungsweisen an, die man zur Versinnlichung der Luftdruckvertheilung benutzt.

Da man die Länge von 111111 Metern oder rund 111 Kilometern leicht aus jeder Landkarte entnehmen kann, welche auch die angewendete Projektion sein mag, so eignet sich die Formel (I*a*) vorzugsweise für solche Untersuchungen, denen man die gewöhnlichen synoptischen Karten zu Grunde legt.

Eben deshalb sollte man auch bei der Formel (I*a*) nicht, wie es öfter geschieht, von der Länge eines Aequatorgrades sprechen, da sehr viele Karten kein Stück des Aequators enthalten, sondern von Meridiangraden, bezw. von Breitegraden, da auf jeder Karte Theile eines Meridianes vorkommen oder wenigstens leicht eingezeichnet werden können. Der auf einem solchen abgemessene Grad entspricht also unter allen Umständen ungefähr der Länge von 111 Kilometern.

Man kann also jede auf einer Karte vorkommende Länge durch Vergleichung mit einem Breitengrad in Bruchtheilen oder Vielfachen von 111,111 Kilometern ausdrücken.

Da die sämmtlichen unter (I) fallenden Formeln Längen enthalten, so eignen sie sich demnach, wie schon bemerkt, vorzüglich zu Betrachtungen, die sich auf Wetterkarten stützen. Dagegen leiden sie an dem Mangel, dass sie im Gegensatz zu der Formel (II) zwei Variable, nämlich G und ρ oder l und ρ enthalten, oder streng genommen drei, da ρ selbst wieder von Druck und Temperatur abhängt.

Bei den gewöhnlichen Betrachtungen berücksichtigt man freilich nur die eine Variable G indem man ρ als constant annimmt.

Dies ist jedoch nur eine rohe Annäherung, denn thatsächlich ist

$$\rho = \rho_0 \frac{b}{760} \cdot \frac{273}{273 + t}$$

oder wenn man der Einfachkeit halber $760 = b_0$ und $273 = T_0$ sowie

$273 + t = T$ setzt, d. h. wenn man die absolute Temperatur einführt:

$$\rho = \rho_0 . \frac{b}{b_0} . \frac{T_0}{T} ,$$

wobei ρ_0 jenen Werth von ρ bedeutet, wie er dem Normaldruck b_0 und der Temperatur 0 entspricht, d. h. 1,293.

Setzt man diesen Werth in die unter (I) fallenden Formeln ein, und berücksichtigt man, dass $\frac{13,6}{\rho_0} . \frac{b_0}{T_0}$ oder genauer

$$\frac{13,596}{\rho_0} . \frac{b_0}{T_0} = 29,272$$

nichts anderes ist, als die im MARIOTTE-GAYLUSSAC'schen Gesetz vorkommende Gasconstante für Luft, die man gewöhnlich mit R bezeichnet, so ergiebt sich

$$\gamma = \frac{G}{111111} . \frac{T}{b} . R . g \qquad (\mathrm{I}\alpha)$$

$$\gamma = \frac{\partial b}{\partial l} . \frac{T}{b} . R . g \qquad (\mathrm{I}\beta)$$

$$\gamma = \frac{\Delta b}{l} . \frac{T}{b} . R . g \qquad (\mathrm{I}\gamma)$$

Diese Formeln enthalten sämmtlich statt der einen unabhängigen Variablen, wie man sie bei angenäherten Betrachtungen stillschweigend voraussetzt, deren 3, nämlich b, T und G bezw. b, T und $\frac{\partial b}{\partial l}$, oder b, T und l.

Hieraus fliessen die nachstehenden wichtigen Folgerungen, die nicht immer genügend beachtet worden sind.:

„1. Die Gradientbeschleunigung γ ist bei gleichem Werthe des „Gradienten G der Dichtigkeit der Luft umgekehrt proportional, sie „wächst demnach mit zunehmender Temperatur und mit abnehmen- „dem Druck."

Diese Verschiedenheit der Dichtigkeit der Luft fällt natürlich an der Erdoberfläche im Allgemeinen nicht allzustark ins Gewicht, besonders

so lange man nur kleinere Theile derselben betrachtet. Sieht man aber von dieser Beschränkung ab, so kann ihr Einfluss in extremen Fällen sehr wohl mehr als 30% erreichen.

Nimmt man z. B. an, dass an einer Stelle der Erdoberfläche bei einer Temperatur von 37° der Luftdruck 710 mm betrage, wie dies bei Wirbelstürmen vorkommen kann, an einer anderen aber bei —33° ein solcher von 780 mm herrsche, so würden sich die Werthe des Quotienten $\frac{T}{b}$ an den beiden Stellen verhalten wie 44:31 so dass bei gleichen Gradienten die Gradientbeschleunigung in der Umgebuug des höchsten Drucks nur 70% der in der Depression erreichten betragen würde.

Selbst auf engerem Gebiet als etwa auf dem, was unsere gewöhnlichen Wetterkarten umfassen, kann dieser Einfluss ziemlich weit gehen.

Angenommen z. B. die Temperatur betrage im Centrum einer Depression von 715 mm Tiefe 12° in dem auf derselben Karte auftretenden Maximum von 775 mm aber —33° so erhielten sich die beiden Werthe von $\frac{T}{b}$ wie 100:77, und ebenso würden sich bei gleichen Gradienten die Beschleunigungen an den beiden betrachteten Stellen verhalten.

Da nun die hier gewählten Beispiele, wenn auch in verstärktem Maasse die Verhältnisse wiedergeben, wie sie gewöhnlich d. h. bei Depressionen mit warmem Centrum uud kühleren Maximalgebieten beobachtet werden, so versteht man, dass die „Gradientbeschleunigungen'' im Allgemeinen in der Umgebung der barometrischen Minima grösser sein müssen, als man sie nach den Gradienten schlechtweg erwarten sollte. Nur bei Depressionen mit kaltem Centrum tritt in Folge der niedrigen Temperatur eine theilweise Compensation der durch den niedrigen Druck bedingten Verdünnung der Luft ein.

Die geringere Dichtigkeit der Luft, wie man sie meistens in den Depressionen vor sich hat, trägt demnach abgesehen von dem Aneinanderdrängen der Isobaren d. h. abgesehen von den stärkeren Gradienten noch weiter dazu bei, um die Windgeschwindigkeiten in diesen Gebieten zu steigern.

„Da nun ferner auf der Vorderseite der Cyklonen, wo die Luftzufuhr „von der aequatorialen Seite erfolgt, die Temperatur durchschnittlich „höher ist, als auf der Rückseite, so ist auch bei gleichem Luftdruck „d. h. längs einer und derselben Isobare im Allgemeinen die Dichtig„keit der Luft auf der Vorderseite der Depression geringer als auf der

„Rückseite und ist dementsprechend die Gradientbeschleunigung grösser „als sie dem Gradienten schlechtweg entsprechen würde."

Man hat mithin selbst bei gleichweit voneinander abstehenden benachbarten Isobaren auf der Vorderseite grössere Beschleunigungen und dementsprechend grössere Windgeschwindigkeit zu erwarten, als auf der Rückseite der Depressionen.

Die Isobarenkarten gestatten demnach zwar unmittelbar einen Schluss auf die Gradienten, indem diese nach Formul (Ic) jederzeit dem reciproken Werthe der Entfernung benachbarter Isobaren proportional sind, nicht aber, oder nur mit grober Annäherung auf die Gradientbeschleunigungen, die noch in ziemlich hohem Maasse von der Dichtigkeit der Luft abhängen.

Die Isobaren dürfen deshalb auch nicht schlechtweg mit Höhenlinien — Isohypsen — verglichen werden. Denn während man bei den Isohypsen aus der reciproken horizontalen Entfernung derselben unmittelbar auf das Gefälle d. h. die Tangente des Neigungswinkels und daraus auf die Beschleunigung schliessen kann, welche ein schwerer Punkt erfährt, der sich reibungslos auf der dargestellten Fläche bewegen kann, so gilt dies nicht für die Isobaren. Ein solcher Schluss wäre nur zulässig, wenn die Dichtigkeit der Luft auf dem ganzen betrachteten Gebiete allenthalben die gleiche, d. h. $\frac{T}{b}$ constant wäre.

Diese Bedingung wird aber selbst im Sommer, wo es am Grunde der Cyklone meist kühler ist, als in der Anticyklone nur selten erfüllt sein. So müssten z. B. in einem Maximum von 775 und einem Minimum von 745 die Temperaturen 27° und 16° betragen, wenn die Dichtigkeit der Luft in beiden Gebieten die gleiche sein sollte. Ueberdies aber wäre noch die niemals erfüllbare Bedingung zu stellen, dass die Temperatur auf jeder Isobare constant sei.

Wenn die Temperatur auf dem ganzen auf einer Isobarenkarte dargestellten Gebiete die gleiche wäre, dann wäre man wohl im Stande ein System von Linien zu ziehen, deren reciproke Entfernung thatsächlich der Gradientbeschleunigung proportional wäre. Die Formel (Iβ) lässt sich nämlich auch schreiben:

$$\gamma = \frac{\partial b}{b} \frac{T}{\partial l} Rg$$

oder

$$\gamma = \frac{\partial \, lg \, b}{\partial l} \, TRg .$$

Aus dieser Formel kann man alsdann durch Uebergang auf die Differenzen die nachstehende ableiten

$$\gamma = \frac{\Delta \, lg \, b}{l} \, TRg .$$

Zöge man in einem solchen Falle d. h. bei allenthalben gleicher Temperatur ein System von Linien in der Art, dass man nach gleichen Differenzen des Logarithmus des Luftdruckes weiterschritte, dann wären die Beschleunigungen mit einem hohen Grade der Annäherung den Entfernungen der benachbarten Linien umgekehrt proportional. Die Linien wären alsdann auch wirklich mit Isohypsen vergleichbar, wenigstens so lange die Neigung der dargestellten Fläche eine so geringe ist, dass Sinus und Tangente des Neigungswinkels als gleichwertig zu betrachten sind.

Aus den eben durchgeführten Betrachtungen folgt, dass schon bei den gewöhnlichen auf die Erdoberfläche bezüglichen Isobarenkarten der Schluss auf die an den verschiedenen Stellen wirksame Beschleunigung nur mit Vorsicht gezogen werden darf.

„Der Gradient ist jederzeit der Entfernung benachbarter Isobaren „umgekehrt proportional, die Gradientbeschleunigung ist im Allge- „meinen um so grösser, je geringer der Druck ist. Man müsste demnach, „wenn man an der gewöhnlichen Deutung des Bildes festhalten will, die „Isobaren in der Umgebung der Depression noch näher aneinander- „gerückt denken, als diess in der That der Fall ist."

Noch viel beträchtlicher werden die bei nicht besonders achtsamer Betrachtung von Isobarenkarten eintretenden Fehlschlüsse, wenn man Karten für höhere Schichten entwirft. So sollte man z. B. bei Karten für Höhen von etwa 5500 mm. [1]) die Isobaren für je 2,5 Millimeter ziehen, da nur dann das Bild schon nach dem blossen Anblick ähnliche Schlüsse zulässt, wie die für den Meeresspiegel geltenden Karten.

Betrachtet man die von Herrn Hergesell in der Meteorologischen Zeitschrift vom Januar 1900 mitgetheilten Isobarenkarten für 5000 und 10000 m Höhe unter dem hier dargelegten Gesichtspunkt, so ist

---

[1]) Von Bezold, Schlussbetrachtungen in Assmann u. Berson Wiss. Luftfahrten Bd. III, S. 301.

man überrascht, wie enorm die „Gradientbeschleunigungen" an den betreffenden Tagen in diesen Höhen waren.

Dies hat Herr HERGESELL auch selbst andeuten wollen, indem er auf S. 27 sagt, dass in einer Höhe von 5000 m. derselben Luftdruckdifferenz etwa der doppelte Gradient entspräche, während er offenbar sagen wollte, dass der gleiche Gradient in dieser Höhe etwa die doppelte Gradientbeschleunigung hervorbringt.

Aus dem bisher Gesagten geht klar hervor, dass die Darstellung der Luftdruckvertheilung durch Isobaren in einer Niveaufläche der Schwerkraft zwar den gewichtigen Vorzug besitzt, den Ueberblick über beliebig grosse Theile einer solchen Fläche zu gewähren und überdiess leicht herstellbar zu sein, dass sie aber als Grundlage für theoretische Betrachtung insbesondere bezüglich der Beschleunigung stets mit Vorsicht zu benutzen ist.

Anders verhält es sich mit der Darstellung im Vertikalschnitt, die man, wie schon bemerkt, mit dem nicht sehr zutreffenden Namen Darstellung durch „Druckflächen" bezeichnet. Diese Darstellung ist praktisch schwer zu verwerten, da sich die Druckflächen nur auf umständlichem Wege ermitteln lassen, dagegen bietet sie theoretisch mancherlei Vortheile.

Mit Rücksicht auf diese Eigenthümlichkeit werden auch die „Isobaren im Vertikalschnitt", denn so sollte man eigentlich sagen, verhältnissmässig selten angewendet, und auch dann beinah niemals auf ganz bestimmte Fälle, sondern nur schematisch bei rein theoretischen Betrachtungen.

Der erste, der von dieser Darstellungweise Gebrauch machte, war meines Wissens Hr. HANN, der sie nach seiner eigenen Angabe bereits im Jahre 1875 in seinen Vorlesungen auseinandersetzte, und auch das Gesetz für die Beschleunigung ableitete, die ein Luftheilchen an einer bestimmten Stelle einer Fläche gleichen Luftdrucks erfährt.

Die erste darauf bezügliche Veröffentlichung findet man in seiner Abhandlung über „Berg- und Thalwinde". [1]) Später haben alsdann Hr. H. JANUSCHKE [2]) und Hr. L. TEISSERENC DE BORT [3]) von dieser

---

[1]) Oesterr. Ztschft. f. Met. Bd. XIV S. 444. 1879.
[2]) Ib. Bd. XVII S. 136 ff. 1882
[3]) Annales du Bureau Central. Année 1882. B. 73—80. 1884.

Darstellungsweise Gebrauch gemacht. Es würde zu weit führen, hier die allgemeine Formel für eine solche Druckfläche zu entwickeln, was mit Hülfe der bekannten Barometerformel leicht möglich wäre, freilich nur mit der dieser Formel anklebenden Unsicherheit bezüglich der Vertheilung der Temperatur und Feuchtigkeit in der Vertikalen.

Dagegen sollen hier wenigstens einige Eigenschaften derselben besprochen werden.

Sind zwei Flächen constanten Drucks gegeben, von denen die eine dem Luftdruck b die andere dem Druck $b + \Delta b$ entspricht, so ist der vertikale Abstand der beiden an einer bestimmten Stelle durch die Gleichung gegeben:

$$\Delta h = 13{,}6 \frac{\Delta b}{\rho} \tag{III}$$

da $\rho \Delta h$ die über der Oberflächeneinheit in einem vertikalen Cylinder oder Prisma enthaltene Luftmasse, und $13{,}6 \; \Delta b$ die entsprechende Masse Quecksilber ist.

Hat man demnach ein System von Druckflächen vor sich, die den Drucken $b, b + \Delta b, b + 2 \Delta b$ u. s. w. entsprechen, so ist die vertikale Entfernung der benachbarten Druckflächen der an dieser Stelle herrschenden Dichtigkeit der Luft umgekehrt proportional.

Dieser Satz entspricht dem für die Isobaren geltenden Satze, wonach man die Gradienten aus dem reciproken Werthe benachbarter Isobaren erhält.

Setzt man nun für ρ den oben benutzten Ausdruck $\rho_0 \frac{b}{b_0} \frac{T_0}{T}$, so geht die Gleichung (III) in die nachstehende über:

$$\Delta h = 13{,}6 \frac{b_0}{b} \frac{T}{T_0} \Delta b \tag{IV}$$

Hieraus folgt:

„Zwischen zwei bestimmten Druckflächen b und $b + \Delta b$ ist der vertikale Abstand an verschiedenen Stellen den dort herrschenden absoluten Temperaturen proportional.“

Und führt man endlich noch in die Gleichung (Ic) statt des dort vor-

kommenden Ausdrucks $13,6 \frac{\Delta b}{\rho}$ nach Gleichung (III) die Differenz Δh ein, so erhält man

$$\gamma = \frac{\Delta h}{l} g.$$

Da nun l nichts anderes ist, als der von einem Punkte der Fläche b aus horizontal gemessene Abstand der Druckflächen b und $b + \Delta b$, während Δh den Abstand der gleichen Flächen im vertikalen Sinne bedeutet, so ist $\frac{\Delta h}{l}$ die Tangente des Neigunswinkels der Flächen d. h. $tg\, \alpha$. Man erhält mithin aus dieser Betrachtung die schon oben als (II) bezeichnete bekannte Gleichung

$$\gamma = g\, tg\, \alpha.$$

Diese Gleichung zeichnet sich von allen unter (I) zusamengefassten durch Einfachkeit aus.

In Worte übersetzt lautet sie:

„Die Gradientbeschleunigung ist der Neigung der Druckflächen proportional".

Oder wenn man sich daran erinnert, dass der Winkel immer ausserordentlich klein ist, so dass man Sinus und Tangente als gleichwerthig ansehen kann:

„Die Beschleunigung, die ein Lufttheilchen an einer gegebenen „Stelle, einer Fläche constanten Drucks erfährt, ist ebenso gross, wie „jene, die ein schwerer Punkt erfahren würde, der auf der festgedachten „Druckfläche ohne Reibung herabgleiten könnte".

Dieser Satz gilt ganz allgemein ohne Rücksicht auf die Dichtigkeit der Luft, d. h. ohne Rücksicht auf den absoluten Werth des Drucks oder der Temperatur. Diese beiden Grössen bezw. die Dichtigkeit der Luft haben schon auf die Gestalt der Drückfläche ihren Einfluss geäussert, und brauchen deshalb beim Endergebniss nich weiter berücksichtigt zu werden.

„Die Darstellung durch Druckflächen gestattet demnach unmittelbare „Schlüsse auf die Gradientbeschleunigung, auf die Dichtigkeit der Luft „an verschiedenen Stellen des betrachteten Raumes und endlich auf den „Verlauf der Temperaturen zwischen benachbarten Druckflächen."

Da diese Schlüsse sämmtlich streng sind, so genügt eine unbefangene Betrachtung einer derartigen Darstellung, um die einzelnen Fragen zu beantworten, während man bei Benutzung der gewöhnlichen Isobarkarten stets mit Vorsicht verfahren, und Nebenumstände beachten muss.

Diesen grossen Vorzug der Darstellung in der vertikalen Fläche steht leider der Mangel gegenüber, dass die Konstruktion der Druckflächen bezw. ihrer Durchschnitte mit einer vertikalen Fläche praktisch die grössten Schwierigkeiten bietet, so dass sie, wie schon oben bemerkt, meistens nur zu schematischen Betrachtungen zu verwerthen sind.

UEBER DIE DISPERSION ULTRAVIOLETTER STRAHLEN IN FLUSSSPAT, SYLVIN, STEINSALZ, QUARZ UND KALKSPAT

VON

F. F. MARTENS.

---

§ 1. Aus drei Gründen ist es von Interesse, möglichst genau die Brechungsexponenten einer Substanz für ultraviolette Strahlen zu kennen;

1. damit man durch ein Prisma der Substanz ultraviolette Strahlen einer gewünschten Wellenlänge isoliren kann;
2. damit man für die Substanz die Lage der anomalen Dispersion im Ultraviolett und
3. damit man den Exponenten für unendlich kleine Wellen berechnen kann.

Verf. hat die Brechungsexponenten für sichtbare und ultraviolette Strahlen an Prismen aus Flussspat, Sylvin, Steinsalz, Quarz und Kalkspat gemessen. Für Flussspat, Quarz und Kalkspat liegen schon Messungen vor, von denen die des Herrn Ed. Sarasin wohl die genauesten sind.

§ 2. Die Brechungsexponenten sind gemessen für eine Anzahl Linien in den Funkenspectren von *Al*, *Au*, *Cd*, *Pb*; die Wellenlänge der brechbarsten *Al*-Linien ist nach Herrn C. Runge, die der meisten andern Linien nach den Herren F. Exner und E. Haschek angegeben. Für die Messungen im sichtbaren Gebiet sind ausserdem die Elemente *H* und *Hg* im Geisslerrohre, *K*, *Li* und *Na* in der Bunsenflamme zum Leuchten gebracht worden.

§ 3. Die Exponenten n sind nach den Formeln (1) und (2) berechnet aus dem bekannten Winkel α, unter welchem die vom Collimator kom-

menden Strahlen auf die erste Prismenfläche einfallen; dem Prismenwinkel Φ und der Ablenkung δ der durch das Prisma gehenden Strahlen.

$$(1)\qquad tg\left(\alpha' - \frac{\Phi}{2}\right) = tg\,\frac{\Phi}{2}\,cotg\,\frac{\Phi+\delta}{2}\,tg\left(\alpha - \frac{\Phi+\delta}{2}\right);$$

$$(2)\qquad n = \frac{\sin\alpha}{\sin\alpha'}.$$

α' ist der Brechungswinkel an der ersten Prismenfläche.

Für die Beobachtungen standen zwei Spectrometer zur Verfügung, ein grösseres mit 2″ und ein kleineres mit 10″ Ablesung. Bei letzterem ist das Fernrohr durch eine photographische Camera ersetzt, die in Fig. 1 abgebildet ist. Die Cassette mit der 3×4 cm. grossen Trockenplatte wird seitlich in einen Schlitten eingeschoben; der Schlitten ist an der Camera derart befestigt, dass er mittels einer Schraube vertical bewegt werden kann. So konnten etwa 20 je 0,5 mm. hohe Spectra auf einer Platte aufgenommen werden. Als Objective dienten zwei achromatische Quarz-Flussspatobjective. Der Spectrometertisch war so eingerichtet, dass die obere, justirbare Tischplatte mit dem Prisma abgehoben und ohne weiteres genau in die alte Stellung gebracht werden konnte. Zum Verschluss der Camera diente ein Deckel am Objectivende.

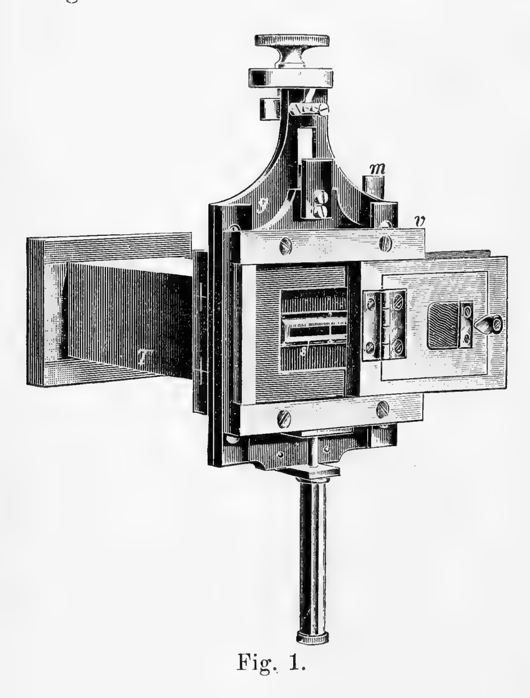


Fig. 1.

Die Prismenwinkel Φ wurden stet mit beiden Instrumenten gemessen. Der Einfallswinkel α wurde gemessen, indem das Beobachtungsrohr zuerst auf das directe, dann auf das von der vorderen Prismenfläche reflectirte Spaltbild eingestellt wurde.

Die Ablenkungen δ der ultravioletten Strahlen wurden in folgender Weise gemessen. Zunächst wurde das Prisma abgenommen und ein directes Spaltbild photographirt; dann wurde die Camera um den Winkel γ gedreht, das Prisma aufgesetzt und ein Spectrum aufgenommen. Ist S der Abstand der photographischen Platte vom hinteren Knotenpunkt des Objectives, x der auf der Teilmaschine gemessene Abstand einer Spectrallinie vom directen Spaltbild, so berechnet sich die Ablenkung dieser Linie

$$\delta = \gamma \pm \beta, \tag{3}$$

worin

$$tg\, \beta = \frac{x}{S} \tag{4}$$

ist.

Wird die Camera zwischen zwei übereinanderliegenden Aufnahmen um den etwa 3° betragenden Winkel ε gedreht, sind x_1 bez. x_2 die Abstände derselben Linie vom directen Spaltbilde in beiden Aufnahmen, so berechnet sich

$$S = \frac{x_1 - x_2}{tg\, \varepsilon} - \frac{x_1\, x_2}{\frac{x_1 - x_2}{tg\, \varepsilon}}. \tag{5}$$

Die x sind positiv zu nehmen, wenn sie nach der einen, negativ, wenn sie nach der andern Seite des directen Spaltbildes liegen.

§ 4. Die Resultate sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Bei den zum ersten Mal vom Verf. bestimmten Exponenten von Steinsalz und Sylvin fällt die ausserordentlich starke Zunahme am brechbarsten Ende des Spectrums auf. Die Exponenten von Flussspat stimmen, wenn auch weniger gut als die von Quarz und Kalkspat, nahezu mit den von Sarasin angegebenen überein; die beiden brechbarsten *Al*-Linien hat Sarasin nich trennen können, bei 193 $\mu\mu$ ist seine Beobachtung durch eine Nebenlinie getäuscht worden. Die kleinste Wellenlänge, die Herr Sarasin durch Kalkspat hindurch beobachtet hat, ist 214 $\mu\mu$, während Verf. bis zu etwas kleineren Wellenlängen und erheblich grösseren Brechungsexponenten gelangt ist.

Tabelle 1. $t = 18°$ C.

Element	Wellenlänge in $\mu\mu$	Flussspat	Sylvin	Steinsalz
Al	185,409	1,51024	1,82704	1,89332
Al	186,220	1,50930	1,81847	1,88558
Al	193,529	1,50150	absorbirt	1,82809
Au	197,76	1,49755	1,73114	1,80254
Al	198,990	1,49643	1,72432	1,79580
Au	200,09	1,49547	1,71864	1,79016
Au	204,470	1,49190	1,69811	1,76948
Au	208,216	1,48907	1,68302	1,75413
Au	211,078	1,48705	1,67275	1,74355
Cd	214,45	1,48480	1,66182	1,73221
Cd	219,46	1,48167	1,64739	1,71711
Cd	224,00	1,47911	1,63606	1,70516
Cd	231,29	1,47533	1,62037	1,68840
Au	242,810	1,47025	1,60041	1,66699
Au	250,333	1,46732	1,58973	1,65541
Cd	257,317	1,46490	1,58119	1,64604
Al	263,20	1,46302	1,57477	1,63904
Au	267,610	1,46175	1,57038	1,63417
Cd	274,871	1,45976	1,56380	1,62687
Al	281,640	1,45806	1,55830	1,62083
Au	291,368	1,45586	1,55134	1,61309
Al	308,227	1,45257	1,54130	1,60187
Au	312,280	1,45187	1,53920	1,59954
Cd	340,358	1,44774	1,52720	1,58601
Al	358,702	1,44560	1,52109	1,57916
Al	394,415	1,44231	1,51213	1,56889
H	410,185	1,44112	1,50901	1,56530
H	434,066	1,43960	1,50497	1,56072
Cd	441,587	1,43920	1,50384	1,55947
Cd	467,832	1,43787	1,50038	1,55554
H	486,149	1,43706	1,49835	1,55317
Cd	508,606	1,43619	1,49614	1,55071
Cd	533,83	1,43535	1,49404	1,54829
Hg	546,097	1,43497	1,49313	1,54724
Pb	560,70	—	1,49212	1,54607
Na	589,31	1,43385	1,49038	1,54413
Au	627,837	1,43302	1,48841	1,54185
Cd	643,88	1,43271	1,48771	1,54105
H	656,304	1,43251	1,48721	1,54047
Li	670,82	1,43226	1,48663	1,53982
K	768,24	1,43093	1,48374	1,53644

Tabelle 2. $t = 18°$ C.

Wellenlänge	Quarz ω	Quarz ε	Kalkspat ω	Kalkspat ε
185	1,67571	1,68988	absorbirt	absorbirt
186	1,67398	1,68808	absorbirt	absorbirt
193	1,65990	1,67337	absorbirt	absorbirt
197	1,65285	1,66601	absorbirt	absorbirt
198	1,65087	1,66394	absorbirt	1,57796
200	1,64922	1,66221	1,90284	1,57649
204	1,64289	1,65560	1,88242	1,57081
208	1,63785	1,65038	1,86733	1,56640
211	1,63428	1,64667	1,85692	1,56327
214	1,63035	1,64258	1,84558	1,55976
219	1,62490	1,63695	1,83075	1,55496
224	1,62045	1,63231	1,81890	1,55105
231	1,61395	1,62555	1,80233	1,54541
242	1,60522	1,61647	1,78111	1,53782
250	1,60031	1,61138	1,76968	1,53358
257	1,59620	1,60710	1,76038	1,53005
263	1,59306	1,60386	1,75343	1,52736
267	1,59087	1,60159	1,74864	1,52547
274	1,58751	1,59810	1,74139	1,52261
281	1,58467	1,59516	1,73538	1,52018
291	1,58096	1,59134	1,72774	1,51705
308	1,57547	1,58564	1,71657	1,51240
312	1,57431	1,58445	1,71425	1,51140
340	1,56747	1,57737	1,70078	1,50562
358	1,56390	1,57369	1,69397	1,50267
394	1,55846	1,56805	1,68374	1,49810
410	—	—	1,68014	1,49640
434	1,55396	1,56339	1,67552	1,49430
441	1,55324	1,56264	1,67423	1,49373
467	1,55102	1,56034	1,67024	1,49190
486	1,54967	1,55897	1,66785	1,49074
508	1,54822	1,55746	1,66527	1,48956
533	1,54680	1,55599	1,66277	1,48841
546	1,54617	1,55534	1,66168	1,48793
560	1,54546	1,55461	1,66046	1,48736
589	1,54424	1,55335	1,65835	1,48640
627	1,54280	1,55186	1,65592	1,48529
643	1,54227	1,55131	1,65504	1,48490
656	1,54189	1,55091	1,65437	1,48459
670	1,54145	1,55047	1,65367	1,48426
768	1,53903	1,54794	1,64974	1,48259

§ 5. Die beobachteten Exponenten n_λ lassen sich durch die KETTELER-HELMHOLTZ'sche Dispersionsformel

$$n^2_\lambda = m + \sum \frac{m_k \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_k^2} \tag{6}$$

gut darstellen, wie Verf. demnächst in DRUDE's Annalen der Physik zeigen wird.

Herrn Prof. WARBURG ist Verfasser für die Ueberlassung wertvoller Instrumente und Prismen zu Dank verpflichtet.

Berlin,
Physikalisches Institut der Universität,
October 1901.

ÉTUDE QUANTITATIVE DE LA TOUPIE MAGNÉTOCINÉTIQUE

PAR

H. DU BOIS.

En terminant ma première note sur ce sujet [1]) j'indiquai les modifications à apporter aux appareils et les expériences à faire au point de vue quantitatif afin d'en établir les propriétés assez compliquées. Dans ce qui va suivre je me bornerai à l'étude de corps rigides au point de vue dynamique et magnétique, doués, par conséquent, de trois degrés de liberté; je ferai ressortir certains cas particuliers typiques, déjà décrits dans ma précédente communication d'une manière qualitative, et discutés sous II. 2 A et B, où l'aimantation est supposée purement équatoriale, c. à. d. perpendiculaire au pivot.

Le champ était celui de deux bobines égales et coaxiales montées selon la méthode de GAUGAIN, doublée par HELMHOLTZ; le diagramme des lignes de force pour cette configuration [2]) indique que le champ est sensiblement uniforme dans la région sphérique où peut circuler l'aimant. Les dimensions et le nombre de tours furent choisis de façon à rendre la valeur de l'intensité (en unités C. G. S.) double de celle du courant (en ampères). La position du système de bobines pouvait être réglée de manière à incliner la direction du champ d'un angle quelconque relativement au plan horizontal.

---

[1]) H. DU BOIS, *Arch. Néerl.* (2) 5 p. 242, 1900 (Livre jubilaire dédié à M. H. A. LORENTZ). Errata:
p. 245, 10me ligne, au lieu de „on" lire „ou".
p. 249, 10me ligne, „ „ „ „diminue" lire „croît".
Voir aussi Verh. nat. en geneesk. Congres, 1ste sectie p. 59, Rotterdam 1901.

[2]) J. C. MAXWELL, Treatise, (2 Ed.) 2 planche XIX.

Cette direction sera considérée comme axe $+z$ d'un système de coordonnées $(O, x\ y, z)$ fixe dans l'espace, tandis que le plan $(x\ y)$ sera parallèle aux surfaces équipotentielles ainsi qu'au plan des bobines. Quant aux coordonnées (O, X, Y, Z), fixes relativement à la toupie, ils coïncideront avec les axes de son ellipsoïde central d'inertie; le pivot [1]) en formera l'axe Z, sa direction positive étant telle, qu' à son égard le sens de rotation soit positif; du reste ce dernier est indifférent pour les cas particuliers dont il sera question, où il n'entre pas de précession. Le plan (X, Y) sera le plan équatorial; pour fixer les idées l'aimantation positive sera astreinte à coïncider avec l'axe $+X$.

$\mathfrak{H}$ dénotera l'intensité du champ; $\mathfrak{M}$ le moment magnétique, $\mathfrak{M}_z$ sa composante „induite" parallèle au champ; $\mathfrak{C}'$ la vitesse angulaire dans le champ; M la masse; K_X, K_Y, K_Z, les moments d'inertie par rapports aux axes principaux, K_X et K_Y étant les moments „équatoriaux", K_Z le moment „polaire"; E l'énergie cinétique giratoire; θ l'angle (Z, z); T le temps; τ la période; $\mathbf{K}$ et $\mathbf{E}$ les intégrales elliptiques complètes de première et de seconde espèce du module k.

A. *Le pivot coïncide avec la direction du champ.*

Le caractère général du phénomène observé lorsqu'on excite le champ a été décrit (loc. cit. p. 249); la toupie construite en premier lieu se trouvant étroitement enchâssée dans les anneaux à la Cardan, on ne pouvait, ni en augmenter les moments d'inertie équatoriaux jusqu' à ce que leur valeur dépassât celle du moment polaire, ni observer librement l'extrémité du pivot ou celle de l'axe permanent de rotation.

J'ai donc continué ces expériences avec une toupie plus simple: un volant en plomb dur, à jante toroïdale très massive est monté sur un noyau central rehaussé en acier trempé evidé en cône, dont l'angle est de 90°. Le tout étant supporté par une pointe conique en ferro-manganèse dur — afin d'éviter le contact de deux métaux magnétiques — de 30° environ, on pouvait donc incliner le volant de 30° de tous les côtés; il est vrai que les anneaux à la Cardan permettent un mouvement illimité, mais par contre le frottement est plus considérable. La partie du

---

[1]) L'expression „pivot" pour axe de figure, c. à. d. axe de symétrie géométrique, a l'avantage de ne point se prêter à la confusion, que l'emploi trop varié du mot „axe" a causée et pourrait encore causer dans le problème qui nous occupe.

volant formant plaque portait deux paires d'aimants de part et d'autre, en excellent acier au tungstène à champ coërcitif de 75 C. G. S.

Au-dessus du volant s'élevait un tube très mince en aluminium de 20 cm. de long, portant à sa partie supérieure un léger disque quadricolore à secteurs vert, rouge, blanc et bleu [1]); les quadrants rouge et bleu correspondaient respectivement aux pôles nord et sud des aimants, selon l'usage; la Fig. 1 représente la toupie vue d'en haut. Sur le tube formant tige on ajustait des contre-poids glissants, en faisant varier ainsi les moments d'inertie équatoriaux; d'ailleurs, le volant étant symétrique autour de l'axe Z, et la légère dissymétrie des aimants se trouvant compensée par de petites masses m_1 et m_2, on avait $K_X = K_Y$, du moins pendant les expériences à décrire dans cette note.

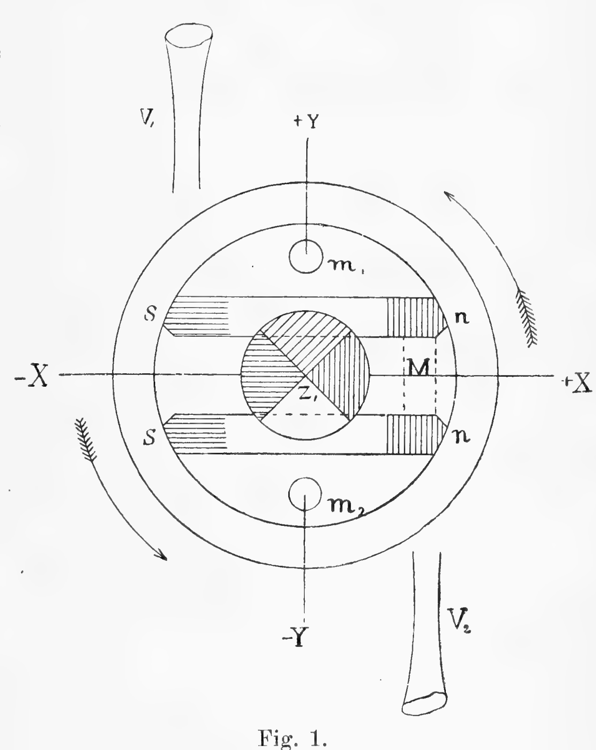


Fig. 1.

On actionnait la toupie au moyen d'une soufflerie hydraulique agissant par deux porte-vents tangentiels V_1 et V_2; on arrivait ainsi à 10 tours par seconde. La période pouvait être déterminée en observant les quadrants multicolores à travers un disque stroboscopique à fréquence mesurable, mû par une turbine; quant aux rotations lentes on en comptait directement le nombre de tours.

Mesures préliminaires. La masse de la toupie était $M = 460$ g.; on se servait en outre d'une série de contre-poids de 1, 2, 5, 10, 20, 100 g.

---

[1]) J. C. Maxwell, Scientific papers, 1 p. 262 (planche III), Cambridge 1890.

Le moment magnétique des aimants, mesuré au magnétomètre était

$$\mathfrak{M} = 1420 \text{ C. G. S.}$$

On déterminait le moment d'inertie polaire en faisant osciller la toupie dans un champ horizontal peu intense, et en comptant les périodes pour de faibles amplitudes; on en déduisait à l'aide des formules bien connues

$$K_Z = 6640 \text{ C. G. S.}$$

Il fallait ensuite connaître le moment d'inertie équatorial pour quatre différents arrangements des contre-poids; chacune de ces combinaisons était choisie de manière à ramener le centre de masse de l'instrument vers son point d'appui O. Le critérium le plus simple de cet état de choses c'est qu'en inclinant le pivot la précession due à la gravitation ne se produit plus. Ensuite on suspendait l'appareil à l'aide d'un fil de laiton de plusieurs mètres et de 0,15 mm. de diamètre, de façon à ce que son prolongement coïncidât avec l'axe principal YY et contint donc le point d'appui O. Le plan (XZ) était donc horizontal; en excitant un faible champ dans la direction des X la période des petites oscillations permettait cette fois de déterminer K_Y, égal du reste à K_X. La différence $(K_Z - K_X)$, dont le signe détermine le caractère du mouvement, avait les valeurs suivantes pour les quatre combinaisons de contre-poids soumis à l'expérience

$(K_Z > K_X)$ Sphéroïde central d'inertie
Caractère paramagnétique

Combinaison	(1)	(2)
$(K_Z - K_X)$	+ 1570	+ 190 C. G. S.

$(K_Z < K_X)$ Ovoïde central d'inertie
Caractère diamagnétique

Arrangement	(3)	(4)
$(K_Z - K_X)$	— 680	— 2910 C. G. S.

Si tout est ajusté et la pointe bien aiguisée le mouvement giratoire de la toupie continue pendant longtemps sans vibration aucune; il importe que la masse du volant soit homogène et disposée d'une manière absolument symétrique autour du pivot. La tige supérieure ainsi que

le disque sont centrés au tour, de manière à présenter un aspect uniformément grisâtre sans tache colorée.

Expériences définitives. La tache apparaît au centre aussitôt qu'on excite un champ parallèle à la direction du pivot, tandis que la périphérie du disque prend la nuance du secteur diamétralement opposé. Lorsque le champ varie d'une manière brusque la tache circulaire s'élargit et se rétrécit alternativement, son diamètre variant périodiquement; ces variations se perdent peu à peu à cause du frottement et le diamètre n'augmente alors que très lentement au fur et à mesure que la rotation se ralentit par la même cause. On observe ce phénomème dès le début si le champ est excité graduellement et n'atteint sa valeur constante qu'après un laps de temps embrassant un assez grand nombre de périodes. En réglant le courant à l'aide d'un rhéostat continu de façon qu'il n'atteigne sa valeur finale qu'après 10 secondes par exemple, la toupie aura pu faire 100 tours pendant ce temps. Lorsqu' on fait cesser le courant tout se passe en sens inverse.

La visibilité d'une tache centrale d'une certaine couleur prouve que l'axe instantané traverse le secteur correspondant; lorsque le diamètre est constant l'axe passe toujours par un même point du quadrant: cela revient à dire qu'il est immuable par rapport à la toupie ainsi que dans l'espace. C'est donc un axe permanent dans les deux systèmes de coordonnées (O, X, Y, Z) et (O, x, y, z); dans le premier il ne sort guère du plan XZ; dans le dernier il coïncide toujours avec l'axe z, c. à. d. avec le vecteur $\mathfrak{H}$ pour des raisons de symétrie.

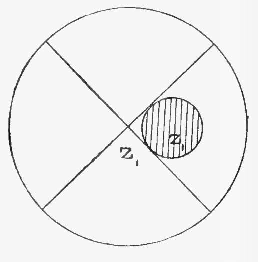


Fig. 2.

Soient: e l'excentricité $z_1\ Z_1$ de ce point z_1 de l'axe permanent (Fig. 2), Z_1 étant le point correspondant du pivot: d le diamètre du noyau de la tache, de coloration uniforme et nettement tranchée sur un fond vague; c la distance $Z_1\ O$ du disque au point d'appui O de la toupie. L'angle $\theta = (z_1\ O Z_1)$ entre les axes $+z$ et $+Z$ est évidemment donné par l'équation

$$tg\,\theta = \frac{e}{c} = \frac{d\sqrt{2}}{2\,c}. \tag{1}$$

On avait $c = 20{,}7$ cm.; la mesure du diamètre de la tache se faisait à l'aide d'un diaphragme „iris" disposé au-dessus du disque; ce diamètre ne dépassant pas 10 mm. et étant difficile à estimer à moins de 0,5 mm.

cela constituait une grande incertitude; on pourrait faire des mesures plus exactes au moyen de la photographie. Le centre se détachait en rouge [ou bleu] lorsque le pôle nord rouge [ou sud bleu] se relevait; en supposant le champ dirigé de bas en haut vers l'observateur, l'apparition d'une tache rouge [ou bleue] signifiait donc une composante induite para- [ou dia-] magnétique, et inversement pour un champ dirigé du haut en bas.

On observe toujours l'effet para- [ou dia-] magnétique quand on a $K_Z > K_X$ [ou $K_Z < K_X$].

Ce fait fondamental s'accorde avec la théorie mathématique de ces mouvements, que je me propose de publier incessament; elle permet de calculer la vitesse angulaire ou la période pour laquelle un axe instantané de rotation restera permanent; on arrive ainsi à l'équation

$$(2) \qquad \tau = \pi \sqrt{\frac{4(K_Z - K_X) \sin \theta}{\mathfrak{M} \mathfrak{H}}};$$

tant qu'on pourra négliger la différence entre $tg\, \theta$ et $\sin \theta$ on aura donc

$$(3) \qquad \tau = \pi \sqrt{\frac{2\sqrt{2}(K_Z - K_X)\, d}{c\, \mathfrak{M} \mathfrak{H}}}.$$

Le signe qu'il faut assigner à θ—angle égalant l'inclinaison de l'aimant par rapport au plan fixe équipotentiel $x\, y$— est celui de $K_Z - K_X$; la racine du produit de ces deux quantités à signes toujours égaux ne deviendra donc jamais imaginaire.

Il est possible de réaliser une expérience analogue et bien concluante en serrant une petite plaque de plomb entre les pôles nord des aimants; soit M sa masse, a sa distance au point O; son moment d'inertie égalera Ma^2 par rapport aux axes Y et Z. Le couple Mag, dû à la gravitation, devra être substitué au couple électromagnétique $\mathfrak{M} \mathfrak{H}$. Pour une des plaques insérées on avait $M = 1$ g, $a = 3,6$ cm.; $M a g = 3550$, correspondant à un champ de 2,5 C. G. S.; tandis que la valeur de $Ma^2 = 13$ C. G. S. était négligeable par rapport aux moments d'inertie de la toupie. On peut donc affirmer qu'un plomb aussi léger n'agit sur le mouvement que par son poids, tandis que sa masse ne modifie pas sensiblement l'ellipsoïde d'inertie par rappart au point d'appui O. Tant que la toupie est en repos elle surplombe évidemment toujours du côté de la plaque; de même lorsqu'elle file et

qu'on a $K_Z > K_X$; mais dès que $K_Z < K_X$ elle se penche du côté opposé de manière que le poids s'élève en dépensant un peu de l'énergie cinétique giratoire (voir Tabl. I, 3*).

Le Tableau I contient les résultats de quelques mesures approximatives. On a eu soin de faire chaque détermination en renversant la direction du champ afin d'éliminer la composante verticale terrestre.

Tableau I.

Combinaison des contre-poids.	$K_Z - K_X$	d	$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{M}\,\mathfrak{H}$	τ calc.	τ obs.	
(1)	+ 1570	+ 0,60	50	71000	0,134″	0,137″	s.
	”	+ 0,39	10	14200	0,24	0,27	
para.	”	+ 0,60	10	14200	0,30	0,33	
	— 680	— 0,80	10	14200	0,23	0,25	
(3)	”	— 0,90	10	14200	0,24	0,28	
dia.				$M\,a\,g$			
	”	— 0,40	0	3550	0,32	0,35	*
(4)	— 2910	— 0,60	50	71000	0,18	0,19	s.
	”	— 0,57	25	35500	0,25	0,32	
dia.	”	— 0,38	10	14200	0,33	0,39	
	C. G. S.	cm.	C. G. S.	C. G. S.	sec.	sec.	

La combinaison (2) ($K_Z - K_X = + 190$) se rapproche de la toupie dite „sphérique" pour laquelle les trois moments d'inertie principaux seraient rigoureusement égaux. Par conséquent sa rotation naturelle était déjà irrégulière à cause de la légère dissymétrie inévitable; le champ terrestre produisait un effet visible et la toupie réagissait fortement au moindre courant, toujours cependant dans le sens positif. Cet ordre de phénomènes ne saurait manquer de suggérer une resemblance sinon une

analogie avec les propriétés quasilabiles que présente une substance ferromagnétique dans une certaine phase de son aimantation.

En somme on voit bien que la période calculée est toujours un peu inférieure à celle qu'on a mesurée directement. Cependant dans les deux cas marqués *s.* les courtes périodes déterminées au stroboscope présentent un accord tout-à-fait satisfaisant; la vitesse angulaire considérable et le champ intense de 50 C. G. S., c. à. d. les énergies plus fortes qui entrent en jeu dans ces cas diminuent probablement l'effet relatif des influences perturbatrices, telles que le frottement au point d'appui et la viscosité de l'air ambiant, qui tendent à rétrécir la tache centrale. Celle-ci d'ailleurs se dessine d'autant plus nettement que la rotation est plus rapide et la mesure du diamètre est alors moins incertaine. Il n'y avait pas d'inconvénient à soumettre les aimants à des champs aussi intenses tant qu'ils restaient à peu près transversaux à sa direction; il n'en est plus ainsi pour les expériences suivantes.

B. *Le pivot est perpendiculaire à la direction du champ.*

L'allure générale des phénomènes observés a été décrite (loc. cit. p. 247). Pour les mesures quantitatives il importe d'écarter autant que possible les causes de frottement; je me servis donc d'une paire d'aimants horizontaux réunis par un raccord en laiton, muni au centre d'une chape en agate, qu'on plaçait sur la pointe en ferromanganès. Au dessous du système magnétique muni d'une index se trouvait un cercle divisé miroitant. (Fig. 3) Les bobines étaient ajustées de manière que le champ fût horizontal et perpendiculaire au méridien magnétique; pendant les mesures, dont le Tableau II contient quelques résultats, l'intensité était de 5 C. G. S., c. à. d. $^1/_{15}$ de l'intensité coërcitive de l'acier au tungstène, et 30 fois

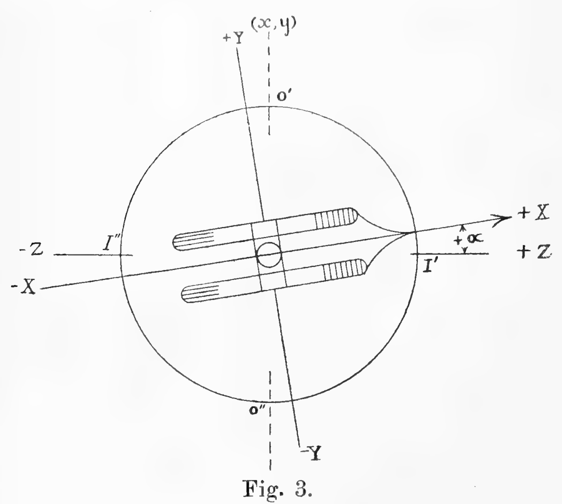


Fig. 3.

la composante horizontale terrestre; cette dernière était d'ailleurs compensée au moyen d'un petit aimant. Le magnétomètre, placé à l'ouest de l'appareil principal, était muni d'une bobine compensatrice parcourue par le même courant; sa période libre était de 20″ environ, mais on l'amortissait jusqu' à le rendre apériodique. Dans ces conditions sa déviation — rapportée à celle que produisait l'aimant dans sa position stable — fournit la mesure relative de la composante induite moyenne $\overline{\mathfrak{M}}_z/\mathfrak{M}$, définie par la formule

$$(4) \qquad \frac{\overline{\mathfrak{M}_z}}{\mathfrak{M}} = \frac{1}{\tau}\int_{T-\tau}^{T} cos\,(X, z)\, dT.$$

Il convient dès à présent de distinguer le cas de la rotation complète et celui du mouvement oscillatoire, les équations, ainsi que les méthodes expérimentales, n'étant plus les mêmes pour ces deux cas.

Rotation ($E'_m > 2\,\mathfrak{M}\,\mathfrak{H}$). Immédiatement après la lecture du magnétomètre on interrompait le courant à l'instant précis du passage de l'aimant par sa position stable, c. à. d. quand l'index passait par le point I'; il n'y a pas alors de force électromotrice induite dans les bobines et l'énergie cinétique giratoire a sa valeur maxima E'_m, avec laquelle le système continue sa rotation dès lors uniforme à période τ_m. On a évidemment

$$(5) \qquad \frac{1}{E'_m} = \frac{2}{K_z\,\mathfrak{C}'^{\,2}_m} = \frac{\tau_m{}^2}{2\,\pi^2 K_Z};$$

On détermine la période subséquente τ_m, qui est un minimum pour le point d'interruption I'; cela fournit un critérium pour l'exactitude avec laquelle on a interrompu le courant.

Oscillation ($E'_m < 2\,\mathfrak{M}\,\mathfrak{H}$). On observait l'amplitude sur le cercle divisé; α_m désignant cette valeur maxima de l'angle α (Fig. 3) on a

$$(6) \qquad \frac{\mathfrak{M}\,\mathfrak{H}}{E_m'} = \frac{1}{sinvers\ \alpha_m} = \frac{1}{2\,sin^2\dfrac{\alpha_m}{2}}.$$

En combinant ces deux séries de mesures on arrivait donc à déterminer la fonction *expérimentale*

$$(I) \qquad \frac{\overline{\mathfrak{M}_z}}{\mathfrak{M}} = \text{Fonct.}\left(\frac{\mathfrak{M}\,\mathfrak{H}}{E'_m}\right).$$

Mesures préliminaires. La masse des aimants était $M = 85$ g., leur moment magnétique $\mathfrak{M} = 1680 \pm 40$ C. G. S. Le moment induit superposé ± 40 C. G. S. correspond au champ de 5 unités, le seul pour lequel les résultats soient reproduits au Tableau II; on a donc partout introduit de petites corrections, dépendant des azimuths variables de l'aimant, afin de réduire la déviation du magnétomètre au cas idéal d'aimants absolument „rigides". En se servant d'un instrument plus sensible on pourrait obtenir de bons résultats dans un champ plus faible; encore faudrait-il se débarrasser du champ terrestre et des perturbations fortuites. Le moment d'inertie du système, $K_Z = 800$ C. G. S., fut déterminé comme auparavant.

Expériences définitives. On déduit de la théorie, qui pour ce cas particulier est analogue à celle du pendule plan

$$\begin{cases} (I\text{o}) \qquad \dfrac{\overline{\mathfrak{M}_z}}{\mathfrak{M}} = 1 - \dfrac{2}{k^2}\left(1 - \dfrac{\mathbf{E}}{\mathbf{K}}\right); \qquad k = +\sqrt{\dfrac{2\,\mathfrak{M}\,\mathfrak{H}}{E'_m}} \\ (I\text{r}) \qquad \dfrac{\overline{\mathfrak{M}_z}}{\mathfrak{M}} = 2\dfrac{\mathbf{E}}{\mathbf{K}} - 1; \qquad k = +\sqrt{\dfrac{E'_m}{2\,\mathfrak{M}\,\mathfrak{H}}} \end{cases}$$

Dans ce dernier cas on a d'après (6)

$$\frac{\alpha_m}{2} = arc\,sin\,k;$$

L'angle du module est donc bien égal à la moitié de l'élongation maxima des oscillations. Le raccordement des équations (I r) et (I o) fournit l'expression *théorique* de $\overline{\mathfrak{M}_z}/\mathfrak{M}$ en fonction de $\mathfrak{M}\,\mathfrak{H}/E'_m$, ce quotient variant de 0 à ∞[1]). La fonction débute à l'origine par une allure négative (diamagnétique), sa dérivée égalant de prime abord $-{}^1/_4$; elle se détourne ensuite de l'axe des abscisses, et forme un „pic" négatif très prononcé (ord. -1, absc. 0,5000). Puis elle entre dans la région oscillatoire où elle rejoint bientôt l'axe des abscisses; à cette valeur zéro correspond l'abscisse 0,6036, l'élongation $\alpha_m = 131°\ 2'\ 4{,}6''$; la fonc-

[1]) La courbe a été calculée d'après les tables numériques très commodes de M. J. Hoüel, (3 ed.) Paris 1885, contenant les logarithmes à quatre décimales des intégrales elliptiques.

Tableau II.

Rotation			Oscillation		
$\frac{\overline{\mathfrak{M}}_z}{\mathfrak{M}}$	τ_m	$\frac{\mathfrak{M}\,\mathfrak{H}}{E'_m}$	$\frac{\overline{\mathfrak{M}}_z}{\mathfrak{M}}$	α_m	$\frac{\mathfrak{M}\,\mathfrak{H}}{E'_m}$
0		0	— 0,56	179°	0,500
— 0,068	0,67″	0,24	— 0,24	151°	0,535
— 0,115	0,80″	0,34	0	129°	0,617
— 0,156	0,85″	0,38	+ 0,20	112°	0,724
— 0,222	0,89″	0,42	+ 0,41	94°	0,932
— 1,00	∞	0,50	+ 0,60	73°	1,41
			+ 0,86	40°	4,28
			+ 0,94	25°	10,6
			+ 1,00	0°	∞

tion reste ensuite positive et tend peu à peu vers la valeur asymptotique + 1, dont elle finit par se rapprocher selon la loi hyperbolique

$$2\left(1-\frac{\overline{\mathfrak{M}}_z}{\mathfrak{M}}\right)\frac{\mathfrak{M}\,\mathfrak{H}}{E'_m}=1. \tag{7}$$

On a déjà vu que le caractère qualitatif du mouvement est d'accord avec cette allure théorique de la fonction; les résultats quantitatifs, obtenus d'après les méthodes décrites, dont quelques-uns se trouvent insérés au Tableau II, la confirment absolument; leurs écarts de la courbe théorique ne sont apparents qu' à une échelle trop grande pour être reproduite dans cette note; j'y ai donc renoncé ici.

L'excellent accord des expériences avec la fonction transcendente théorique conduit à admettre que l'accord moins satisfaisant pour le cas *A*, sujet cependant à des équations plus simples, ne tient qu'au nombre plus grand de facteurs influant sur le résultat, ainsi qu'au frottement plus considérable.

D'ailleurs il n'en saurait être autrement, car finalement — une fois le couple electromagnétique introduit — les phénomènes se réduisent à des effets purement dynamiques, que souvent même on juge superflu

de soumettre à l'épreuve expérimentale. Quoiqu'il en soit, il n'y a aucune raison pour mettre en doute la validité de la théorie de ces cas particuliers typiques, qui représentent un régime permanent de mouvements possibles de notre toupie dans un champ donné. Voilà donc une base solide pour la généralisation de la théorie; il s'agira surtout d'examiner comment la rotation uniforme initiale autour d'un axe principal stable se transforme en un de ces mouvements lorsqu'on excite le champ, et inversement; il faudra aussi tenir compte des énergies qui entrent en jeu. Je compte revenir sur ce sujet très prochainement.

la Haye, 10 septembre 1901.

OBSERVATION SPECTRALE DES FRANGES D'INTERFÉRENCE

PAR

A. CORNU.

Le dispositif d'ARAGO-FRESNEL pour la mesure de très petites différences de chemin optique à l'aide des franges d'interférence est d'une simplicité et d'une élégance extrêmes lorsqu'on opère avec la lumière blanche: la célèbre expérience de FIZEAU sur l'entrainement partiel des ondes lumineuses en est un exemple remarquable. Mais ce dispositif parait limité dans son usage; lorsqu'on dépasse un petit nombre de franges de déplacement il devient difficile de distinguer la *frange centrale blanche* dont la symétrie et même la position réelle sont altérées par l'inégale dispersion des milieux traversés.

FRESNEL n'a pas manqué d'apercevoir cet inconvénient dans ses premières expériences sur la topaze [1]: il a été conduit à attribuer l'erreur de plusieurs franges entre l'observation et le calcul à la „dispersion de double réfraction'' du cristal. Mais il a éludé la difficulté dans ses expériences ultérieures en n'observant que des différences de déplacement et en empruntant au phénomène même les constantes optiques, dont il avait besoin [2].

L'erreur qu'on peut commettre lorsqu'on n'a pas égard à cette dispersion peut atteindre des proportions énormes. BILLET [3] signale, sans l'analyser autrement, celle qu'on rencontre lorsqu'on cherche à déterminer dans le quartz la différence de vitesse des ondes polarisées circulairement en sens inverse à l'aide des franges d'interférence, si l'on

---

[1] *Oeuvres Complètes*, tome II. p. 268.
[2] *loc. cit.* p. 49.
[3] *Traité d'optique physique*, tome II p. 242.

calcule sans précaution le déplacement de la frange centrale d'après le pouvoir rotatoire de la radiation moyenne du spectre visible on ne trouve que la moitié du déplacement observé, l'erreur apparente est donc ici égale à la quantité qu'on veut mesurer.

On explique aisément ce genre d'anomalies lorsqu'on analyse les conditions qui déterminent l'*apparence* d'une frange centrale blanche, plus généralement d'une frange *achromatique*, car une frange centrale est quelquefois noire, symétrique, et d'autrefois incolore et grise si l'on prend comme caractère spécifique l'absence de colorations.

La conclusions de cette analyse, d'ailleurs très simple, est la suivante [1]):

Dans un système de franges d'interférences produites à l'aide d'une lumière hétérogène ayant un spectre continu, il existe toujours une frange achromatique qui joue le rôle de frange centrale et qui se trouve au point du champ où les radiations les plus intenses présentent une différence de phase maximum ou minimum.

L'application de cette condition à la dispersion rotatoire du quartz (loi de Biot) permet de calculer la position de la frange achromatique (frange centrale apparente) dans l'expérience citée par Billet; l'accord du calcul avec l'observation est alors complet, résultat important, car l'erreur considérable entre l'observation et le calcul avait été présentée comme une objection décisive à l'admirable théorie de Fresnel relative au pouvoir rotatoire.

Je me suis proposé de rechercher, par l'application du même principe, à expliquer l'anomalie rencontrée par Fresnel avec la topaze; mais il faillait connaitre les indices principaux de ce cristal pour diverses raies du spectre visible, afin d'établir une formule empirique reliant l'indice à la longueur d'onde pour pouvoir mettre en nombres les formules qui seront exposées plus loin. En l'absence de données précises [2]) j'ai été

---

[1]) A. Cornu; *sur la condition d'achromatisme dans les phénomènes d'interférence.* Comptes rendus de l'académie des Sciences, tome XCIII p. 809, 1881. Airy avait expliqué par des considérations analogues le déplacement de la frange blanche qu'on remarque lorsqu'on observe un système de franges avec un prisme. (*Philos. Mag.* tome II p. 161, 1833).

[2]) Les observations de Biot employées d'abord par Fresnel sont insuffisantes; celles de Rydberg, qu'on reproduit souvent, sont suspectes ainsi que l'a fait depuis longtemps remarquer Des Cloizeaux.

obligé d'effectuer moi-même ces déterminations; mais je me suis heurté à la difficulté qui se présentera toujours dans les circonstances où les franges d'interférence constituent précisément le moyen le plus direct pour déterminer de faibles différences de marche optique. Ce sont les cas où l'on ne dispose que de très petits échantillons de la substance transparente à étudier. Malgré toute l'habilité de l'opticien [1]) on est forcé de se contenter de prismes très petits, dont le pouvoir optique est insuffisant pour obtenir avec certitude la fonction qui doit entrer dans le calcul.

Après divers essais longs et pénibles sur de petits cristaux très limpides de topaze, j'ai été amené à considérer la question de plus haut et à rechercher si l'observation des franges d'interférence ne pourrait pas fournir elle-même les éléments du calcul de la frange achromatique.

La méthode que je vais décrire succinctement me parait atteindre ce résultat, elle restitue à l'observation des franges la précision dont on ne la croyait plus susceptible: elle fournit les éléments de correction nécessaires et bien loin d'exiger les mesures préliminaires très délicates qui semblaient indispensables, elle détermine les paramètres optiques avec une approximation en rapport avec les conditions de l'expérience.

Cette méthode dérive des considérations résumées dans le travail précité *sur la condition d'achromatisme des franges d'interférence* et en est le développement; je supposerai, pour en abréger l'exposition, que le lecteur en a pris connaissance.

Observation des franges d'interférence à l'aide d'un spectroscope présentant une certaine loi de dispersion.

J'emprunte à M. le Prof. RIGHI l'idée très ingénieuse d'observer les franges d'interférence avec un spectroscope dont la fente est normale à la direction des franges. Cet artifice a, il est vrai, l'inconvénient de réduire beaucoup l'éclat du phénomène et par suite d'exiger l'emploi d'une source lumineuse très intense (soleil, arc électrique); mais il a l'avantage de séparer les radiations interférentes par ordre de réfrangibilité.

---

[1]) Mr. IVAN WERLEIN m'a secondé avec une persévérance dont je lui suis très reconnaissant.

Les franges, en effet, vues à travers le spectroscope, se transforment en gerbes, épanouies du violet au rouge, qui découpent chacune des raies spectrales en divisions équidistantes; de sorte qu'on obtient, d'un seul coup d'œil, la position des franges d'interférence correspondant à toutes les radiations homogènes visibles.

Le perfectionnement spécial que j'introduis est celui-ci: je donne au spectroscope une loi de dispersion telle que les gerbes de franges *s'anamorphosent* suivant des courbes jouissant de propriétés géométriques très simples qui caractérisent la loi de dispersion relative des milieux traversés par les faisceaux interférents.

Le problème ainsi posé comporte une solution parce qu'on se limite volontairement aux radiations visibles, seules utilisées dans l'observation ordinaire des franges. On reconnait, en effet, qu'une formule à trois termes

$$n = a + \frac{b}{\lambda} + \frac{c}{\lambda^2} \tag{1}$$

suffit pour représenter les mesures d'un indice n en fonction de la longueur d'onde λ; le terme en λ^2 peut même le plus souvent être supprimé, en particulier lorsqu'il s'agit d'exprimer la différence presque constante des indices $n'—n''$ des deux ondes parallèles d'un cristal peu biréfringent.

Prenons comme exemple d'analyse spectrale celle des franges de Fresnel et Arago; deux portions d'une même onde lumineuse, (naturelles ou polarisées diversement) traversent respectivement des épaisseurs égales à e de deux milieux dont les indices utilisés sont n' et n'' ($n' > n''$), ensuite elles passent normalement à travers deux fentes fines égales et parallèles distantes de 2a. Les chemins parcourus dans ces milieux équivalent optiquement aux en' et en'' parcourus dans l'air, les ondes s'épanouissent à leur sortie des fentes, se remontrent plus ou moins obliquement dans l'air à une distance D et interfèrent. Si l'on désigne par x la distance à la normale au plan des fentes du point où l'on observe l'interférence, la différence de marche est en ce point

$$\delta = \frac{2\,\mathrm{a}x}{D} + e(n'—n'') \tag{2}$$

La différence de phase vibratoire Φ de la radiation λ est

$$(3) \qquad \Phi = \frac{2\,ax}{\lambda D} + c\,\frac{n' - n''}{\lambda}$$

Construisons en coordonnées (qui peuvent être obliques mais de préférence rectangulaires) une courbe dont l'abscisse est x et l'ordonnée $y = \frac{1}{\lambda}$; l'équation de cette courbe s'obtiendra en remplaçant $n' - n''$ par sa valeur en fonction de λ ou de y

$$(4) \qquad n' - n'' = a + by + cy^2$$

d'après l'hypothèse adoptée. Posons ensuite

$$(5) \qquad ea = \alpha \qquad eb = \beta \qquad ec = \gamma$$

il vient:

$$(6) \qquad \Phi = y\left(\frac{2\,a}{D}x + \alpha + \beta y + \gamma y^2\right)$$

equation du 3me degré qui représente une famille de courbes dont le parametre est Φ. Les valeurs de $\Phi = m$ où m est entier positif ou négatif correspondent evidemment aux *franges claires*, $\Phi = \frac{2\,m - 1}{2}$ aux *franges sombres*, mais Φ peut être égal à un nombre fractionnaire quelconque.

La discusion de ces courbes du 3me degré n'offre aucune difficulté; nous nous y arrêterons d'autant moins qu'elles n'ont d'intérêt ici, que par comparaison avec les courbes du second degré correspondant à $\gamma = 0$ aux quelles elles se réduisent et dont elles diffèrent très peu. On a vu en effet que la dispersion relative $n' - n''$ est suffisamment bien représentée par une formule à deux termes.

Familles d'Hyperboles du 2me *degré.* Si l'on suppose $\gamma = 0$ l'equation (6) devient

$$(7) \qquad \Phi = y\left(\frac{2\,a}{D}x + \alpha + \beta y\right)$$

Elle représente une famille d'hyperboles ayant même centre et mêmes asymptotes.

Il en résulte que si l'on réalise un spectroscope dont la déviation u d'une radiation λ soit égale à

$$(8) \qquad u = u_0 + \frac{h}{\lambda} = u_0 + hy$$

u_0 et h étant des constantes, les gerbes de franges seront des hyperboles dont on identifiera l'equation avec la précédente en posant

$$(9) \qquad \frac{u - u_0}{h} = y.$$

x représentant la position de la frange considerée le long de la fente du spectroscope.

Les propriétés bien connues des hyperboles permettent d'énoncer les conséquences de cette identification:

1°. Les gerbes de franges forment une famille d'hyperboles ayant mêmes asymptotes (voir plus loin les figures 1 et 2), l'une (horizontale) Ox est parallèle aux raies spectrales et coincide avec celle qui correspond à la longueur d'onde infinie, ou de fréquence nulle $y = 0$, l'autre CA est oblique et a pour équation

$$(10) \qquad \frac{2a}{D}x + \alpha + \beta y = 0$$

Elle passe par le centre commun C

$$(11) \qquad y = 0 \quad x_0 = -\frac{D}{2a}\alpha$$

à la distance $OC = x_0$ de l'origine O, c. à d. de la frange centrale blanche qu'on obtient en supprimant les lames transparentes (ou en plaçant la même sur les deux fentes).

2°. Les lignes médianes des franges claires sont des hyperboles ayant pour paramètre. $\Phi = m$, m étant un nombre entier positif ou négatif, celles des franges obscures sont des hyperboles ayant pour paramètre $\Phi = \frac{2m-1}{2}$. Les figures réprésentent les quatre premières franges claires $m = \pm 1 \;\; \pm 2 \;\; \pm 3 \;\; \pm 4$.

3°. Il existe toujours une frange claire rectiligne et une seule, c'est

l'asymptote oblique commune CT, qui est une branche de l'hyperbole $\phi = 0$; elle détermine l'origine des paramètres. Elle sépare en deux regions l'espace occupé par les franges; les franges successives ont des paramètres croissants de chaque côté, mais de signe contraire ainsi que des courbures de sens universe.

4°. La frange claire rectiligne CA est le lieu des points A dont les abscisses x_1 déterminent le déplacement *calculé* de la frange centrale pour chaque radiation : ce déplacement est en effet défini par la condition $\Phi = 0$ ce qui d'après (7) donne, en écartant $y = 0$

(12) $$\frac{2a\,x_1}{D} + \alpha + \beta y = 0 \left(\text{ou } \frac{2a\,x_1}{\lambda} + e\frac{n'-n''}{\lambda} = 0\right)$$

On voit que cette frange ne peut pas être blanche c. à d. commune à toutes les radiations, puisque la distanee $OP = x_1$ varie avec la radiation choisie.

Elle ne serait réellement centrale et blanche que si elle était indépendante de y, ce qui suppose $\beta = 0$; cette condition, qui équivaut à $n'-n'' =$ const. est rarement remplie, toutefois le *gypse* en lames de clivage s'en rapproche beaucoup.

5°. On a rappelé qu'il existe toujours une *frange achromatique*, elle correspond à $\frac{\partial \phi}{\partial y} = 0$ puisqu'elle correspond à un maximum dans la phase de la radiation $y = O\,D$ la plus intense de la source.

L'abscisse $\xi = O\,Q$ qui détermine la frange achromatique est donc donnée par la condition

(13) $$\frac{\partial \phi}{\partial y} = 0 \text{ ou } \frac{2a\,\xi}{D} + \alpha + 2\,\beta y = 0$$

Le lieu des points T dont les abscisses ξ satisfont à cette condition est aussi une ligne droite, c'est le diamètre CT' conjugué de la direction de l'axe des y, (relation indépendante de l'angle des axes coordonnés), cette droite passe par les points de contact T avec les hyperboles des tangentes $x = \xi$ parallèles à l'axe des y.

On sait que chaque point de contact T est le milieu du segment QA' de la tangente compris entre les deux asymptotes.

6°. En particulier la tangente $x = \xi$ qui touche l'hyperbole $\phi = \mu$ (fig. 2) au point dont l'ordonnée $y = PA$ correspond à la radiation la

plus intense (la région du jaune, dans le spectre visible) détermine la *frange achromatique* ou frange centrale apparente.

Si le paramètre μ de cette hyperbole est un nombre entier, la frange correspondante est une *frange centrale blanche* (ou d'apparence telle) dont les bords ont des colorations à *peu près* symétriques. Si $\mu = \frac{2m-1}{2}$ c'est encore une *frange centrale*, sensiblement symetrique comme bordures colorées, seulement elle est *noire*. Lorsque la valeur de μ est intermediaire, la symétrie des colorations s'efface, la frange est grise, tout en conservant le caractère de frange centrale comme éclat particulier.

On vérifie aisément, sur les figures, en menant la tangente $x = \xi$ ou $A'TQ$ à l'hyperbole $\Phi = \mu$, (fig. 2) que toutes les hyperboles coupées par cette tangente ont des paramètres inférieurs à μ en valeur absolue, par conséquent la phase μ correspondant à la frange achromatique est bien maximum pour les paramètres positifs, minimum pour les négatifs, en accord avec l'énoncé de la condition d'achromatisme. Les figures 1 et 2 représentent les 4 premières hyperboles $\Phi = \pm 1$, ± 2, ± 3, ± 4, en outre la fig. 2 offre une hyperbole intermédiaire $\Phi = \mu$ pour rappeler que la frange achromatique correspond en général à une valeur de Φ quelconque.

Nous voici arrivés au but principal de cette étude, à savoir la distinction et la relation entre la *frange centrale apparente* $x = \xi$ et *la frange* $x = x_1$ correspondant à *la phase nulle* $\Phi = 0$.

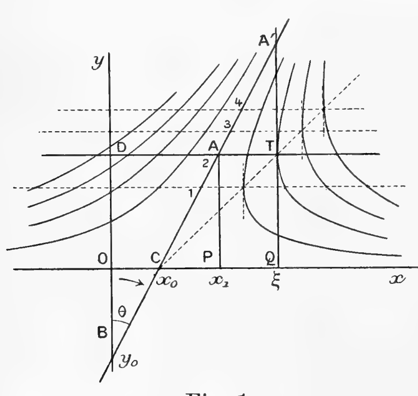


Fig. 1.

La construction géométrique qui résulte des considérations précédentes offre la relation entre ces deux franges sous une forme très simple.

La frange centrale apparente (frange achromatique) correspond à l'abscisse $Q(x = \xi)$ du point de contact T de la tangente TQ parallèle à l'axe des y, tangente à l'hyperbole du point dont l'ordonnée est $y = OD$ (radiation la plus intense).

La même radiation y présente une phase nulle au point A dont l'abcisse est $P\,(x = x_1)$, situé à l'intersection de la même droite DAT

avec l'asymptote CAA'. On voit que cette relation géométrique est indépendante de l'angle des axes coordonnés.

Le point B où l'asymptote (frange claire rectiligne) rencontre l'axe des y est un point très important que nous nommerons pour abréger *point caractéristique;* sa distance y_0 à l'origine s'obtient en faisant $x = 0$ dans l'équation (10) de l'asymptote

$$(14) \qquad \alpha + \beta y_0 = 0 \qquad y_0 = -\frac{\alpha}{\beta} = -\frac{ea}{eb} = -\frac{a}{b}$$

elle est indépendante de l'épaisseur commune e des deux lames et ne dépend que de la différence $n' - n''$ des indices en jeu; y_0 caractérise donc le rapport des deux coefficients a et b qui définissent la loi de variation de $n' - n''$ avec la longueur d'onde. On en déduit les conséquences suivantes:

Lorsque le point caractéristique B est situé du côté des y négatifs (*au delà de l'infrarouge*) [fig. 1] *les coefficients a et b sont de même signe et la frange achromatique* ($x = \xi$) *est plus éloignée de l'origine que la frange* ($x = x_1$) *de phase nulle; dans le cas ce déplacement apparent de la frange centrale* OQ *est plus grand que le déplacement calculé par* $\Phi = 0$ *c. à d. que OP* (cas du quartz parallèle à l'axe).

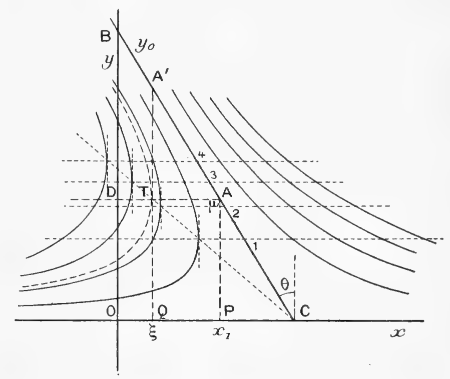


Fig. 2.

Lorsque le point caractéristique B *est à l'infini, l'asymptote étant parallèle à l'axe des* y, *les points* x *et* ξ *c. à d.* P et Q *se confondent, l'observation coincide avec le calcul* (cas du gypse en lames de clivage).

Si le point caractéristique B *est du côte des y positifs* (fig. 2) *les coefficients a et b sont de signe contraire* (b négatif) *le déplacement apparent observé OQ est moindre que le déplacement calculé OP* (topaze, lames de clivage).

Enfin il est une disposition particulière dans laquelle le *point caractéristique B coincide avec l'origine*; alors $x_0 = 0$ $y_0 = 0$ et par suite $\alpha = 0$, mais avec $\beta \lesseqgtr 0$.

La loi de dispersion se réduit à la forme

$$n'-n'' = \frac{b}{\lambda} = by \qquad \text{ou } e(n'-n'') = \beta y$$

on la rencontre dans l'observation des franges du biquartz à deux rotations en lumière polarisée circulairement [1]. *L'asymptote passe par l'origine, l'abscisse x_1 est double de ξ, $CQ = 2\ CP$* parce que $A'T = TQ$ d'après la propriété bien connue de la tangente à l'hyperbole. On a donc l'explication intuitive de l'énorme erreur signalée par Billet.

Expressions des deux déplacements x_1, ξ en fonction de la largeur de la frange monochromatique correspondante.

On peut s'affranchir du facteur $\frac{2a}{D}$ en exprimant les abscisses en fonction de la largeur X de la frange correspondant à la radiation y. On obtient X en retranchant membre à membre la valeur de Φ_{m+1} et Φ_m de l'équation (7). Il vient:

$$(14) \qquad 1 = y\frac{2a}{D}X \qquad \text{d'où} \qquad X = \frac{D}{2ay}$$

Substituant dans les équations (12) et (13) qui déterminent x_1 et ξ on obtient

$$(15) \qquad \frac{x_1}{X} = -(\alpha + \beta y)y \qquad \text{ou } \frac{x_1}{X} = -e(n'-n'')y$$

$$(16) \qquad \frac{\xi}{X} = -(\alpha + 2\beta y)y \qquad \text{ou } \frac{\xi}{X} = -[e(n'-n'') + \beta y]y$$

---

[1]) En effet, d'après la loi de Biot, l'angle de rotation ω

$$\omega = H\frac{e}{\lambda^2}$$

Daprès Fresnel $\omega = \frac{1}{2}\, 2\,\pi\,\Phi = \frac{1}{2}\, e\,\frac{(n'-n'')}{\lambda}$, identifiant

$$e\,(n'-n'') = \frac{2\,H}{\lambda} = \beta y.$$

les rapports de x ou ξ à X réprésentent des *nombres* de franges. La différence $\xi - x_1$ prend la forme très simple:

$$\frac{\xi - x_1}{X} = -\beta y^2 \tag{17}$$

La différence entre la frange achromatique et la frange de phase nulle croit comme le carré et la fréquence vibratoire de la radiation y choisie comme la plus intense, et proportionnellement au coefficient $\beta = eb$ *caractéristique de la variation chromatique* $n' - n''$.

On remarquera que le produit $-\beta y^2$ est un coefficient numérique qui représente le parametre Φ de l'hyperbole à la quelle la droite $x = \xi$ est tangente, puisque la frange rectiligne au point $x - x_1$ a le paramétre zéro.

Relation entre l'inclinaison de la frange claire rectiligne et de la différence des déplacements $\xi - x_1$.

Désignons par θ l'angle que fait la direction de l'asymptote $BCAA'$ avec l'axe des y, $\theta = YBA = AA'T'$. On a évidemment dans le triangle ATA' si les axes coordonnés sont rectangulaires fig. (1)

$$tang\,\theta = \frac{\xi - x_1}{y} \tag{18}$$

Car $A'T = TQ = y$. Comme on peut mesurer directement l'angle θ de la frange rectiligne claire avec l'axe de dispersion du spectroscope aussi que $\xi - x_1$ on obtient donc sur le phénomène spectral lui-même une vérification qui permet de juger si les conditions expérimentales requises pour l'application de la présente théorie sont suffisamment réalisées.

Rem. Il ne faut pas oublier de déterminer le facteur h qui définit l'échelle des ordonnées d'après la dispersion du spectroscope. A cet effet on mesure, avec le même micromètre que les abscisses x_1 ξ, la distance de deux raies spectrales dont les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 (exprimées en fraction de micron, par exemple) sont connues et par suite leurs inverses. Substituées dans l'équation (9) les mesures fournissent le facteur h par la relation

$$u_1 - u_2 = h(y_1 - y_2) \tag{19}$$

La formule (18) ne se vérifiera donc numériquement qu'après avoir divisé le second membre par h, car on mesure en réalité non θ, mais θ_1

$$tang\,\theta_1 = \frac{\xi - x_1}{u_0 - u} = \frac{\xi - x_1}{hy}$$

On démontre aisément qu'une petite erreur de rectangularité des axes n'a qu'une influence négligeable sur l'angle θ.

Expression de la loi approchée de dispersion $n'—n''$.

La différence $\xi—x_1$ donne la valeur de β

(17) $$\xi - x_1 = -X\beta y^2 \qquad \beta = -\frac{\xi - x_1}{Xy^2}$$

la différence $\xi—2x_1$ tirée de (15) et (16) donne α

$$\xi - 2x_1 = +X\alpha y \qquad \alpha = +\frac{\xi - 2x_1}{Xy}$$

Divisant par l'épaisseur e après avoir remplacé α par ea et β par eb on obtient

$$n' - n'' = a + b\frac{1}{\lambda}$$

qui est la loi approchée de dispersion relative des lames transparentes employées.

Rem. Il importe de remarquer que x_1 et ξ sont comptés à partir de l'origine $x = 0$ c. à d. de la frange centrale blanche qu'on obtient en supprimant les lames transparentes ou en plaçant la même sur les deux fentes. (L'epaisseur e doit être exprimée avec la même unité que λ).

En résumé on voit que la détermination de cette loi de dispersion consiste à compter deux nombres de franges le long d'une raie spectrale et a mesurer leur largeur, on a$_1$ de plus, une vérification de ces mesures en mesurant l'inclinaison de la frange claire rectiligne.

Il est difficile d'imaginer un procédé plus simple et plus direct.

Réalisation expérimentale de la theorie précédente.

La déscription des appareils et des expériences exécutés en vue de vérifier et d'utiliser la theorie précédente réclameraient de longs développements, je me bornerai à signaler les points spéciaux.

1°. J'ai obtenu un spectroscope réalisant la loi de dispersion requise a l'aide d'un prisme composé de deux prismes de crown et d'un prisme de flint d'angle convenable de manière à annuler le terme en λ^2 qui figure dans l'expression résultante.

2°. La fente du collimateur est légèrement courbe, de manière à donner aux raies spectrales une rectilignité complète dans toute l'étendue du champ.

3°. Les objectifs du collimateur et de la lunette sont remplacés par des miroirs concaves pour éviter les déformations que l'imparfait achromatisme imprime aux ordonnées y.

4°. L'observation s'effectue par la photographie, avec des plaques rendues orthochromatiques par un bain d'Erythrosine; ces plaques ainsi preparées présentent un maximum de sensibilité entre les raies E et D tout à fait analogue à celle de la vision de l'oeil normal. Cette précaution est indispensable, car avec les oculaires ordinaires les aberrations et les incertitudes sont énormes.

Ce spectroscope à été utilisé dans plusieurs études relatives à la double réfraction, rectiligne, circulaire et elliptique, à la dispersion anomale. J'indiquerai seulement ici l'application à l'expérience des topazes de Fresnel qui fait ici la base de l'exposition de la méthode.

Une belle topaze *goutte d'eau*, à été divisée en deux morceaux et taillée exactement comme Fresnel l'indique (tome II, p. 263). Les deux morceaux croisés, d'égale épaisseur ont été placés devant la double fente de l'appareil d'interférence; suivant le sens de la polarisation de la lumière incidente on observe un seul système central ou un système latéral de franges. Toutes les particularités signalées dans la théorie précédente ont été minutieusement reconnues.

Je citerai en particulier la position du point caractéristique y_0 du côté de l'ultraviolet comme dans la fig. 2.

Les mesures de déplacements ξ et x_1 pour les rayons jaunes (milieu entre E et D) ont naturellement été d'accord avec cette disposition de la gerbe de franges. Le déplacement de la frange centrale apparente ξ

était de 35 franges, celle de la phase nulle x_1 de 44. La vérification de l'inclinaison de la frange claire rectiligne à été satisfaisante.

Or il se trouve que ces deux nombres concordent très exactement avec les observations de Fresnel qui a obtenu 17,5 et 21. Comme je disposais de lames d'une épaisseur environ double de celle de l'illustre physicien, les nombres que j'ai observés sont sensiblement doubles.

J'ai donc eu la satisfaction de reproduire, en la perfectionnant, l'expérience de Fresnel avec la même anomalie et de confirmer directement l'explication qu'il avait soupçonnée.

DIE EINWIRKUNG VON HÖHEREN TEMPERATUREN AUF DAS GEWEBE DES HYDROGELS DER KIESELSÄURE

VON

J. M. VAN BEMMELEN.

Durch eine Reihe von Untersuchungen habe ich früher angezeigt, dass kolloïdale Stoffe, die im Gel-zustande verkehren, speciell der Hydrogel von Kieselsäure, aus einer Art Gewebe bestehen, welches eine grosse Menge Wasser eingeschlossen und absorbirt hält [1]). Bütschli und nach ihm Hardy haben durch mikroskopische Beobachtungen bestätigt, dass dieses Gewebe, je nachdem seiner Entstehungsweise (Gerinnung), entweder ein offenes Netzwerk, oder einen geschlossenen polygonalen Zellenbau (Wabenbau) bildet. Bütschli hat bei dem Hydrogel der Kieselsäure mikroskopisch beobachtet, dass der Diameter der Zellen oder Waben (in Gels von seiner und von meiner Bereitung) 1,4 bis 1,5 Mikron beträgt. Die Dicke der Wände berechnet er auf ± 0,3 Mikron, er betrachtet die jedoch noch kleiner, unter 0,2 Mikron, zu sein. Die in den Waben oder Netzwerk absorbirte und eingeschlossene Flüssigkeit kann Wasser, Alkohol, Schwefelsäure, Essigsäure u. s. w. sein und diese Flüssigkeiten können einander verdrängen.

Ich habe angezeigt, dass diese Flüssigkeit auch wenn sie Wasser ist, nicht mit der kolloïdalen Substanz chemisch verbunden ist. Wenn der Hydrogel von SiO_2 bei der gewöhnlichen Temperatur allmählig entwässert wird, durch Ausstellung an Schwefelsäure von zunehmender Konzentration (und also von abnehmender Wasserdampfspannung) jedesmal so lange bis der Gel mit der Schwefelsäure sich in Gleichgewicht gestellt hat, so verliert das Gewebe Wasser, je nachdem die Dampf-

---

[1]) *Zeitsch. f. anorganische Chemie. Drei Abhandlungen in* I 1896 **18** 233—256. II 1898 **18** 14—36, III 1898 **18** 89—146.

spannung abnimmt. Dabei zieht es sich zusammen, so dass es nicht porös wird, und wird noch heller und durchsichtiger. Jedoch an einem gewissen Punkte der Entwässerung (und also bei einem gewissen Wassergehalt und der dazu gehörigen Wasserdampfspannung) zeigt sich eine besondere Erscheinung. Die Zusammenziehung hört auf, und der Gel wird makroskopisch und mikroskopisch trübe. Diesen Punkt habe ich Umschlagspunkt genannt. Bei fortgesetzter Entwässerung müssen also leere Räume entstehen; die Gewebezellen werden allmählig leerer, und füllen sich mit Luft. Eben in diesem Stadium der Entwässerung als die Zellen theils mit Wasser, theils mit Luft gefüllt sind, hat Bütschli den Wabenbau (bei sehr starker Vergrösserung) vorübergehend beobachtet. Sind die Zellen mit Wasser gefüllt, oder ist die Wasserschicht durch fortgesetzte Entwässerung zu dünn geworden, dann wird der Gel makroskopisch und mikroskopisch wieder hell und durchsichtig. Die absorbirte Luft ist nach meinen Bestimmungen stark verdichtet, und steht unter einem Druck von einigen Athmosphären. Wenn der Gel bei ± 15° entwässert ist, bis seine Dampfspannung auf Null gesunken ist (über konzentrirte Schwefelsäure), dann bleibt nur eine geringe Menge Wasser über, (0,3—0,1 Mol. H_2O auf 1 Mol. SiO_2). Durch Ausstellen an Wasserdampf von zunehmender Spannung (bei 15°), bis zum gesättigten Wasserdampf, werden die leeren Hohlräume allmählig wieder mit Wasser gefüllt, und tritt die absorbirte Luft aus. Das Volum bleibt fast ungeändert, und schlieszlich ist soviel Wasser absorbirt, als im Umschlagspunkte anwesend war, vermehrt mit der selben kleinen Menge Wasser, welche der Gel noch absorbirt, wenn er im Umschlagspunkte wieder an gesättigtem Wasserdampf ausgestellt wird. Wird der wieder gewässerte Gel aufs neue entwässert, dann tritt der Umschlagspunkt wieder bei derselben Dampfspannung und demselben Wassergehalt auf [1]). Die weitere Entwässerung und Wiederwässerung und Wiederentwässerung haben denselben Verlauf und lassen sich nach Belieben wiederholen.

Konstruirt man eine Isotherme-kurve (p, c) [2]), dann ist der Lauf derselben und die Lage des Umschlagspunktes abhängig von dem

---

[1]) Ueber den Lauf dieser Kurven von Entwässerung, Wiederwässerung und Wiederentwässerung und die dabei auftretende Hysteresis Siehe 1ste Abh. S. 259—269.

[2]) p = Wasserdampfdruck c = Wassergehalt des Gels.

Bau des Gels und der Beschaffenheit der Zellenwände, welche differiren, je nachdem der Gel in Lösungen verschiedener Konzentration entstanden ist, oder durch die grössere oder kleinere Geschwindigkeit der Entwässerung, durch die Zeit, und durch die Temperatur Modifikationen erfahren hat. Je konzentrirter die Lösung, je langsamer die Entwässerung, je älter bevor der Entwässerung [1]), um so eher fällt der Umschlagspunkt ein und werden die Hohlräume grösser; im selben Maasse wird dagegen das Absorptionsvermögen des Gels schwächer.

Das Absorptionsvermögen für Dampfe (Wasser, Alkohol, u. s. w., Luft) wird am stärksten verringert durch Erhitzung, und durch kürzere oder längere Glühhitze allmählig aufgehoben [2]). Wenn der erhitzte und dadurch ganz entwässerte Gel in Wasser getaucht wird, zeigt sich die Entwicklung von Luftblasen um so schwächer, je nachdem die Glühhitze länger gedauert, oder höher gewesen ist, und die Hohlräume grösser waren.

Jedoch, die Frage war noch nicht entgültig gelöst, ob dabei die Hohlräume durch die Zusammenziehung des Gewebes verschwinden und das Gewebe selbst kein Wasser mehr absorbirt, oder: ob sie nicht verschwinden und das Gewebe nicht allein kein Wasser mehr in den Zellenwänden absorbirt, sondern auch undurchdringlich für Flüssigkeiten geworden ist. Im letzten Fall müssen die Hohlräume bestehen bleiben und das Volum des Gels sich doch nicht ändern; bei Aussetzung an Dämpfen, oder bei Untertauchung in eine Flüssigkeit muss keine Absorption stattfinden. Die folgende Untersuchung betrifft die Lösung dieser Frage.

Bütschli, als er vor Kurzem den geglühten Hydrogel von SiO_2 mikroskopisch untersuchte, hatte die Güte auch meine Präparate, die ich ihm zugeschickt hatte, zu betrachten[3]). Er hat beobachtet dass die

[1]) Unter dem Alter des Gels verstehe ich die Zeit, während welcher er nach seiner Bereitung, *ohne Wasser zu verlieren*, aufbewahrt ist, bevor er in Untersuchung (Entwässerung u. s. w.) genommen ist.

[2]) 3te Abh. S. 122—124. Siehe die Kurven der Wiederwässerung und Wiederentwässerung nach verschiedenen Erhitzungszeiten 1ste Abh. S 289 und Fig. 9 S. 344, Fig. 14 S. 349, Fig. 15 *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, S. 350—353.

[3]) Untersuchungen über die Mikrostruktur künstlicher und natürlicher Kieselsäure-Gallerte (1900). Verhandl. des Heidelberger Naturhist. Vereins N. F. S. 341.

äussere Schicht von dünnen Splittern weiss und undurchdringlich für Wasser wird, indem das Innere noch Wasser einsog unter Austritt von Luft. Durch anhaltendes Glühen ging diese Umsetzung weiter. Die Mikrostruktur des Gewebes wurde grober und deutlicher; es entwickelten sich sphärolithische Gebilde und Strukturen (wabige polygonal zusammengesetzte Sphärolithe), die dem Gel ursprünglich fehlen, und mit den in den Opalen beobachteten Strukturen übereinstimmen. Eine Aenderung im Volum hat BÜTSCHLI nicht beobachtet.

Er leitet daraus ab, dass bei der Erhitzung ein tiefer eingehendes Umsetzungsprocess stattfindet, so dass geschiedene Hohlräume sich mit einander vereinigen, und die Wände sich zu gleicher Zeit erheblich verdicken, und endlich eine regelmässige konzentrische oder strahlige Gruppirung dieser Hohlräumchen um gewisse Mittelpunkte eintreten. Nimmt man in den Wänden noch kleinere Poren an, welche die Ursache sind dass Flüssigkeiten die Wände imbibiren und durchdringen, und zu klein sind um bei der stärksten Vergrösserung sichtbar zu werden, dann müssen diese sich schlieszen, wodurch das Gewebe undurchdringlich wird. Nimmt man diese Poren nicht an, dann bleibt die Annahme übrig dass die Gelsubstanz durch die Hitze das Vermögen verloren hat sich mit Wasser zu imbibiren, d. h. eine feste Lösung mit Wasser zu bilden. Die Hohlräume können dann kein Wasser einsaugen, weil die Wände undurchlassend geworden sind. So weit BÜTSCHLI.

Die Bestimmung des Spec. Gew. des Gels, und die Messung mikroskopischer Parcellen, nachdem sie kürzer oder länger geglüht waren, musste ausweisen ob die Hohlräume, wie BÜTSCHLI meint, bestehen bleiben. Dazu wurden ein Gel (Nr 107), frisch entwässert, und ein Gel, 5 Jahre alt (Nr 106), untersucht [1]). Es hatte sich ergeben, dass die Stärke und der Dauer der Glühhitze, welche nöthig sind, um das Absorptionsvermögen auf zu heben, sehr verschieden sind. Der am wenigsten modificirte Gel (sieh oben S. 609) mit dem niedrigsten Umschlagspunkt, und dem kleinsten Volum der Hohlräume z. B. Nr 107; bei 15° :

---

[1]) Diese Zahlen, Nr 106 und Nr 107 sind die Folgenummer meiner früheren Untersuchungen Siehe die Tab. I S. 134 in der 3ten Abhandlung.

Dampfdruck.	Wassergehalt auf 1 Mol. SiO_2	Volum der Hohlräume [1].		
beim Umschlagspunkt.		beim Dampfdruck null.	beim Druck des gesättigten Wasserdampfs	Dichte der in den Hohlräumen absorbirten Luft.
4,9 mm.	$1{,}5^5 H_2O$	41%	52%	4,2 Atmosph.

dieser Gel verliert das Absorptionsvermögen am schnellsten. Dagegen der meist durch Alter u. s. w. modificirte Gel, z. B. Nr 106, bei 15°:

8,9 mm.	$2{,}3 H_2O$	55%	65%	1,9 Atmosph.

obgleich er ein schwächeres Absorptionsvermögen besitzt, braucht eine längere und stärkere Erhitzung bevor er aufhört Wasser zu absorbiren.

Jedoch wurden früher Unregelmässigkeiten beobachtet. Bisweilen wurde der ganze Verlust bei denselben Gel durch Rothglühhitze schneller, bisweilen langsamer, bisweilen nicht erreicht, und musste eine kürzere oder längere Erhitzung im Ofen von HEMPEL angewandt werden, um das Absorptionsvermögen ganz aufzuheben. Es spielte also noch ein unbekannter Faktor mit [2].

---

[1]) Das Volum der Hohlräume beim Druck null ist abgeleitet aus der Menge Wasser, die der Gel verliert zwischen dem Druck des Umschlagspunktes und dem Druck Null (bei 15°), im Anbetracht dass das Volum des Gels bei dieser Entwässerung sich nicht merkbar ändert. Das Volum beim Druck des gesättigten Wasserdampfs (12,7 mm. bei 15°) ist abgeleiteit aus der Menge Wasser die der Gel bei der Wiederwässerung in gesättigtem Wasserdampf absorbirt. Diese Volume, die auch in den späteren Tabellen II, III, IV erwähnt werden, sind keine ganz genaue Zahlen für den ungeglühten Gel, weil die kleinen Zusammenziehungen und Ausdehnungen, die bei Verlust oder Aufnahme von Wasser stattfinden, noch unbekannt, und also vernachlässigt sind (sieh darüber Seite 622). Bei den geglühten Gels werden diese kleine Volumänderungen gewiss noch viel kleiner oder verschwindend klein.

[2]) Darauf is schon hingewiesen in der 3ter Abh. S. 124 R. 3. v. o.

Zuerst wurde eine dünne Parcelle von Nr 106 (also mit dem grössten Hohlräume-Volum, und dem kleinsten Absorptionsvermögen) unter dem Mikroskop gemessen, jedesmal nach einer Erhitzung. Es hatte ein Gewicht von 0,4 mGr. (wasserfrei), eine Länge von ungefähr $1\,^1/_4$ mm. und eine Breite von $\pm$ $0{,}7^5$ mm., wenn es auf eine der beiden breitesten Flächen gelegt wurde. Drei Linien (1, 2, 3) auf der einen Fläche [1]), 2 Linien auf der anderen Fläche (4, 5), welche deutlich an aus- oder einspringenden kleinen Ecken erkennbar und jedesmal zurückzufinden waren, wurden gemessen [2]). Es wurde erhalten:

Tab. I.

	Länge in Hunderstel mm.				
	1	2	3	4	5
Ursprünglich	125	85	75	145	96
Nach 5 Min. ..... **B.L.** [3])	102	74	64		
Nach 3 Stunden... **B.L.**	95	68	59	111	70
Nach 1 Stunde.... **H.O.** [4])	95	66	58		
Nach 4 Stunden... **H.O.**	95	66	58	111	70
Das Verhältniss zwischen der Länge vor und nach dem Glühen betrug .. **1** :	0,76	0,77	0,77	0,76	0,73

Bei dieser Parcelle wurde also die grösste Verkürzung ($\pm\,^1/_4$) schon nach 5 Min. Rothglut erhalten, und war das Glühen bei einer höheren Temp. nicht nöthig. Sie verlor die Durchsichtigkeit, noch nicht nach

[1]) Zwei Linien in der Breite hatten eine Richtung rechtwinkelig auf einer Linie in der Länge.

[2]) Die eine Linie in der Länge war rechtwinkelig auf der andere in der Breite.

[3]) **B.L.** = Erhitzung mit einer gewöhnlichen Bunsen'sche Lampe (Rothglut).

[4]) **H.O.** = Erhitzung in einem Ofen von Hempel, starker Rothglut.

5 Min. Rothglut, wohl nach längerem Glühen. Sie hatte ihre Form bewahrt, keine Fragmente waren abgespalten; nur waren die Ränder etwas gerändelt geworden.

Die Dicke der Parcelle konnte nicht bestimmt worden. Da die Einschrumpfung jedoch in der Länge und der Breite-richtung die gleiche war, so kann man den Faktor 0,76% auch für die dritte Abmessung annehmen. Das Volum der Parcelle, im Verhältniss zu dem ursprünglichen Volum ist also geworden :

$$(0,76)^3 : 1 = 0,439 : 1.$$

Das Spec. Gewicht verhält sich also zu dem ursprünglichen, wie $\frac{1}{0,439} : 1 = 2,28 : 1.$

Es ist ungefähr $2\,^1/_4$ mal grösser geworden. Nun war früher das Spec. Gew. angenähert bestimmt auf 0,91 [1]). Da $0,91 \times 2,28 = 2,07$ ist, so nähert sich dieser Werth dem Spec. Gew. der wasserfreien Kieselsäure (2,2). Man beachte, dass das Verhältniss nur $1 : 0,74^5\,\%_c$ betragen müsste um die Zahl 2,2 für das Spec. Gew. zu erhalten. Die Einschrumpfung durch Rothglühhitze war also gross genug um das Verschwinden der Hohlräume ganz, oder fast ganz, anzunehmen.

Ein grösseres Stück des Gels Nr 106, (nach der Entwässerung bei 15° von der Zusammensetzung $SiO_2 . 0.14\ H_2O$, im Gewicht 332 mGr.) welches ungefähr eine parallelopedische Form besass, wurde auf Papier gelegt, und darauf der Umkreis gezeichnet, den es, auf zwei seiner Flächen gelegt, bedeckte.

Nach jeder Glühung wurde das Stück wieder mit der Zeichnung verglichen. Es ergab sich, dass bei diesem Stücke die Einschrumpfung nach $2\,^1/_2$ Stunden Dunkelrothglühhitze, und auch nach $1\,^1/_2$ Stunde Rothglühhitze, noch gering war, sondern nach 3 Stunden im Hempel-ofen sehr deutlich und gleichmässig nach allen Seiten hervortrat. Ein zweites kleineres Stück ergab die Einschrumpfung schon nach 4 Stunden

---

[1]) Diese Zahl wurde abgeleitet sowohl aus der Messung einiger Stücke und derem Gewichte wie aus dem berechneten Volum der Hohlräume derselben Stücke bei dem Druck Null, und derem Gewichte. Das Volum der Hohlräume wurde berechnet aus dem Wassergehalt im Umschlagspunkte. Die Zahl kann nur angenähert sein, weil die Messung und das berechnete Volum nur angenäherte Werthe ergaben. (Siehe 3te Abh. Tab. XIII, S. 143.)

Rothglühhitze, noch mehr aber nach 3 Stunden HEMPEL-ofen. Damit war die Einschrumpfung des Volums der Hohlräume bestätigt, in Uebereinstimmung mit der Verringerung des Absorptionsvermögens, und mit der Zunahme des Spec. Gew. wie später bestimmt wurde. (Siehe unten C, E und D auf Tabelle III).

Die Bestimmung des Spec. Gew. geschah im Piknometer, jedesmal nach einer Glühung, nachdem erst bestimmt wurde, wie viel Wasser der geglühte Gel absorbirte, entweder durch Eintauchen in Wasser und nachheriges Abtrocknen mit Filtrirpapier, entweder durch Ausstellen an gesättigtem Wasserdampf bei ± 15°. Die Erfahrung hatte mich früher gelehrt, und wurde auch jetzt bestätigt, dass nach beiden Methoden dieselbe Menge Wasser absorbirt wurde. Die erste Methode wurde bei den Stücken angewandt; die zweite in den Fällen, wo der Gel aus kleinen Körnern oder aus feinem Pulver bestand. Die Stücke liessen sich sehr gut abtrocknen, sie verloren nur sehr langsam an Gewicht, so dass die Wägung eine genaue war.

Aus dem Volum des absorbirten Wassers wurde das Volum der Hohlräume abgeleitet, so weit diese für Wasser zugänglich waren [1]). Sie brauchen ja nicht verschwunden zu sein, wenn auch die absorbirte Menge Wasser geringer geworden ist, sondern sie können durch die eingetretene Undurchdringlichkeit der Wabenwände für Wasser abgeschlossen sein. Das Spec. Gew. kann es ausweisen. Sind die Hohlräume durch Zusammenziehung des Gewebes verschwunden, so wird das Spec. Gew. 2,2 betragen; bleiben sie theilweise bestehen und werden dabei undurchdringlich für Wasser, so wird das im Piknometer bestimmte S. G. niedriger sein, und zwar um so niedriger, je weniger solche Höhlen eingeschrumpft sind, und je mehr davon überbleiben. Die Hohlräume dagegen, welche sich noch mit Wasser füllen, beeinflussen das im Piknometer bestimmte S. G. der Gelsubstanz nicht [1]).

Für die Bestimmung des S. G. nahm ich von Nr 107 Körnchen von

[1]) In den folgenden Tabellen ist also das S. G. des Gels mit seinen leeren Räumen (die Zahlen in der horizontalen Spalte 5) unter der Annahme berechnet, dass ihr Volum dem Volum des nach jeder Glühung absorbirten Wassers entspricht.

Die Zusammenziehungen oder Ausdehnungen des Gewebes, die dabei möglicherweise stattfinden können, sind jedenfalls verschwindend klein.

ungefähr 0,25 mGr. im Durchschnitt. Die Glühungen wurden hintereinander mit derselben Menge ausgeführt.

Tab. II.

Frischer Gel Nr 107. Umschlagspunkt bei 4,9 mm. und 1,55 H_2O.
Mit Wasser gesättigt bei der Wiederwässerung SiO_2 1,75 H_2O.

		Vor dem Glühen.	Nach einzelnen Minuten. **B.L.**	Danach 12 Min. **B.L.**	Danach 3 St. **B.L.**	Danach 3 St. **H.O.**
1	*Gewicht* des Gels wasserfrei [1])	0,912 Gr.	0,909 Gr.	$0,900^7$ Gr.	0.897 Gr.	0,894 Gr.
2	*Zusammensetzung*, mit Wasser gesättigt [2])	SiO_2. 1,75	$SiO_2.0,56\,H_2O$	$SiO_2.0,46\,H_2O$	$SiO_2.0,33\,H_2O$	$SiO_2.0,00^7H_2O$
3	*Volum* der Hohlräume, die Wasser absorbiren [3])	52%	24,4%	22,8%	17,7%	$0,0^2$%
4	*Spec. Gew.* im Piknometer bestimmt	**2,3**	**2,1**^{5}	**2,1**^{6}	**2,1**^{2}	**2,0**^{4}
5	*Spec. Gew.* berechnet [4])	**1,2**	**1,6**^{0}	**1,6**^{6}	**1,7**^{4}	**2,0**^{3}

Die Vergleichung der Zahlen des Spec. Gew. in der horizontalen Spalte 4, mit denen in 5 lehrt, dass, bei diesem frisch entwässerten und einen niedrigen Umschlagspunkt besitzenden Gel, durch die Glühhitze nur allmählig, und namentlich bei der Hitze des **H.O.**, eine

---

1) Nach der Entwässerung bei 15°, und nach Abzug der kleinen Menge Wasser, die der Gel dann nach enthält.

2) Bei der Wiederwässerung des bei 15° entwässerten Gels.

3) Im Verhältniss zum ganzen Volum.

4) Das S. G. des Gels mit den leeren Hohlräumen.

kleine Menge der Hohlräume für den Zutritt von Wasser abgeschlossen wird. Denn das S. G. im Piknometer sinkt von 2,2 auf 2,0[4], indem zugleicher Zeit das S. G. des Gels mit seinen leeren Hohlräumen steigt von 1,2 auf 2,0[4]. Die Kontraktion der Hohlräume findet schon bei kurzer Glühung statt, bis auf die Hälfte ihres Volums; bei längerem Glühen auf ein Drittel; im **H.O.** wird das Absorptionsvermögen ganz aufgehoben.

Es ist wahrscheinlich, dass das Imbibitionsvermögen der wabenförmigen Zellenwände schon bei der ersten Glühung grösztentheils aufgehoben wird, und das Wasser, das danach absorbirt wird (0,55 — 0,46 — 0,33 H_2O auf 1 Mol. SiO_2) nur die Hohlräume ausfüllt.

Tab. III.

5 Jahr alter Gel Nr 106. Umschlagspunkt bei 8,9 mm. und 2,3 H_2O. Mit Wasser gesättigt 2,7 H_2O.

	A. Grössere und kleinere Stücke.	**B. Feines Pulver.**		
	Vor dem Glühen.	Nach einigen Minuten. **B.L**	Danach 4½. **B.L.**	Danach 4 St. **H.O.**
1 *Gewicht* des Gels Wasserfrei.	1,070 Gr.	0,310 Gr.	0,302 Gr.	0,295 Gr.
2 *Zusammensetzung*, mit Wasser gesättigt.	$SiO_2.2,7\,H_2O$	$SiO_2.1,94\,H_2O$	$SiO_2.0,3\,H_2O$	SiO_2
3 *Volum* der Hohlräume, die Wasser absorbieren.	65%	56%	16%	0%
4 *Spec. Gew.* im Piknometer.	**2,3**	**2,1**[9]	**2,1**[0]	**2,1**[8]
5 *Spec. Gew.* berechnet.	**0,8**	**0,9**[6]	**1,7**[2]	**2,1**[8]

		C. **Zwei Stücke.**			
		Nach 4 St. **B.L.**	Danach 4 St. **B.L.**	Danach 1 Stunde. **H.O.**	Danach 3 St. **H.O.**
1	*Gewicht* des Gels Wasserfrei.	0,596 Gr.	0,582 Gr.	$0,578^7$ Gr.	$0,573^7$ Gr.
2	*Zusammensetzung*, mit Wasser gesättigt.	$SiO_2 . 1,4^2 H_2O$	$SiO_2 . 1,3^4 H_2O$	$SiO_2 . 1,1^5 H_2O$	$SiO_3 . 0,5^3 H_2O$
3	*Volum* der Hohlräume, die Wasser absorbiren.	48^8%	47%	43^2%	25^5%
4	*Spec. Gew.* im Piknometer.	**$2,2^0$**	**$2,1^{95}$**	**$2,2^0$**	**$2,1^5$**
5	*Spec. Gew.* berechnet.	**$1,1^2$**	**$1,1^6$**	**$1,2^4$**	**$1,6^5$**

	D. Ein Stück.		E. Ein Stück.		F. Viele kleinere Stücke.
	Nach 3 St. **B.L.**	Danach 3 St. **H.O.**	Nach 4 St. **B.L.** und 3 St. **H.O.**	Danach 3 St. **H.O.**	Nach 7 St. **H.O.**
1 *Gewicht* des Gels Wasserfrei.	0,271 Gr.		0,332 Gr.		1,118³ Gr.
2 *Zusammensetzung*, mit Wasser gesättigt.	$SiO_2 . 0{,}58\, HO_2$	SiO_2	$SiO_2 . 0{,}2^2\, H_2O$	SiO_2	$SiO_2 . 0{,}15\, H_2O$
3 *Volum* der Hohlräume, die Wasser absorbiren.	27%	0%	12⁷%	0%	9%
4 *Spec. Gew.* im Piknometer.		**2,2²**	Dieses Stück ist gemessen (Seite 613)		**2,1⁶**
5 *Spec. Gew.* berechnet.		**2,2²**			**1,9⁷**

Aus diesen Bestimmungen erhellt, dass der alte Gel (Nr 106), welcher grössere Hohlräume hat als der frische Gel (Nr 107), auch eine längere Glühhitze braucht; er kann jedoch auch durch Rothglühhitze so weit gebracht worden wie Nr 107, falls keine Stücke sondern feines Pulver geglüht wird. Die folgende Tabelle macht das übersichtlich:

Tab. IV.

	Vol. der Hohlräume, die noch Wasser absorbiren.		Berechnetes Spec. Gew.	
	Nr 107. Körnchen.	Nr 106. Feines Pulver.	Nr 107.	Nr 106.
Nach einigen Min. **B.L.**	26-23%	56%	$1{,}6^{6}$	$0{,}9^{6}$
Nach 3 St. ..... **B.L.**	17^{7}%		$1{,}7^{4}$	
Nach 4½ St. .... **B.L.**		16^{6}%		$1{,}7^{2}$
Nach 3 St. ..... **H.O.**	0%		$2{,}0^{4}$	
Nach 4 St. ..... **H.O.**		0%		$2{,}1^{3}$

In den Stücken dagegen bestehen oder entstehen gewiss oft bei dem Glühen etwas weitere Räume, oder Spalten, die erst durch die Hitze des **H.O.** verschwinden, oder die nach vielen Stunden nicht verschwinden, sodass Räume überbleiben, die noch Wasser absorbiren. Auch kann es vorkommen, dass diese Spalten wegfallen, weil das Stück entlang dieser Spalten in kleinere Stückchen zerfällt.

Das letzte ist bei Nr 106 beobachtet nach 6 Stunden **H.O.** (Stück E auf Tab. III). Die folgende Tabelle macht das Betragen der Stücke ersichtlich:

Tab. V.

		Volum der Hohlräume, die noch Wasser absorbiren.	Spec. Gew.	
			Berechnet	Im Piknom.
Die zwei St. C. Tab. III.	Nach 4 St... **B.L.**	48^{3}%	$1,1^{2}$	2,2
	Danach 4 St... „ „	47%	$1,1^{6}$	2,2
	Danach 1 St... **B.O.**	43%	$1,2^{4}$	2,2
	Danach 4 St... „ „	25%	$1,6^{3}$	$2,1^{5}$
Ein Stück. E. Tab. III.	Nach 3 St... **H.O.**	12^{7}%		
	Danach 3 St... „ „	0%		
Viele kleinere Stücke. F. Tab. III.	Nach 7 St... **H.O.**	9%	$1,9^{7}$	$2,1^{6}$

Ein anderes Stück (D Tab. III) ergab schon:

Nach 3 St... **H.O.**	0%	2,2	2,2

Bei dem Gel Nr 106 zeigt sich die Abschliessung von Hohlräumen zweifelhaft oder nur in geringem Maasse, wie die Zahlen in der letzten Spalte von Tab. V ergeben.

Obgleich die alten und modificirten Gels (mit höherem Umschlagspunkte) ein schwächeres Absorptionsvermögen besitzen, und ihre wabenförmige Zellenwände also das Imbibitionsvermögen leichter verlieren als der frische Gel mit niedrigem Umschlagspunkte, so behalten die erstgenannten Gels doch länger die Eigenschaft um nach wiederholter Glühung Wasser zu absorbiren oder einzusaugen; besonders wenn diese Gels nicht feingerieben oder in kleine Körnchen verteilt sind, sondern in Stücken vorkommen. Diese Eigenschaft ist dem zufälligen Bestehen und Entstehen von Hohlräumen grösserer Weite oder von Spalten zu zu schreiben.

Damit scheint mir die schon früher beobachtete Unregelmässigkeit

im Dauer und in der Stärke der Erhitzung, welche das Aufheben der Absorptionsvermögens bedingen, befriedigend erklärt zu sein.

Es fällt auf, dass das Spec. Gew. der Gelsubstanz, bevor sie geglüht ist, höher ist als 2,2. Ich habe darum noch einen dritten Hydrogel (Nr 105) darauf untersucht. Dieser war 6 Monate alt entwässert und hatte ein Umschlagspunkt bei 7,9 mm. Druck und ± 2 H_2O Gehalt. Die Bestimmungen wurden mit grosser Sorge so genau möglich, und wiederholt gemacht. Das zweite Decimal ist bis auf ± 1 genau, wenn der Einfluss der benutzten Menge, der sehr kleinen Temperaturänderungen bei der Operation, u s. w. in Rechnung gezogen wird.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
	Menge.	*Spec. Gew.* der Gelsubstanz (bestimmt im Piknometer).	*Sp. Gew. des Wasserfreien Gels* (berechnet aus den Zahlen in der Spalte 3 und dem Wassetgehalt im Umschlagspunkte O).	*Sp. Gew.* des wasserfreien Gels (berechnet aus den Zahlen in der Spalte 3 und dem Wassergehalt im Punkte O_2).	*Wassergehalt* im Punkte O_0 (über Schwefelsäure).	*Wassergehalt* im Punkte O (Umschlagspunkt).	*Wassergehalt* im Punkte O_2 (mit Wasser gesättigt).
	Gram.				Mol. H_2O auf 1 Mol. SiO_2.		
Nr 107.	0,299 0,696	**2,30**^{6} **2,31**^{3}	**1,11**	**1,05**	0,24	$1,5^{5}$	$1,7^{5}$
Nr 105 mit schwächerem Absorptions-vermögen.	0,898 1,045	**2,25**^{4} **2,27**^{5}	**0,96**	**0,86**	0,16	± 2,0	2,4
Nr 106 mit noch schwächerem Absorptions-vermögen.	1,072 0,472	**2,29**^{1} **2,30**^{1}	**0,90**	**0,80**	0,13	2,3	2,7

Die Punkte O, O_0, O_2 beziehen sich auf die Entwässerungs- und Wiederwässerungskurven (Siehe die Abbildung 3te Abh. S. 106).

Wie sind die Zahlen der 3ten Spalte zu erklären?

Das Spec. Gew. der Gelsubstanz, welche die Zellen oder Wabenwände bildet ist befunden 2,3 ungefähr. Nach dem Glühen, und selbst nach längerem und stärkerem Glühen, ist das Spec. Gew. im Piknometer (und also in Wasser getaucht) gefunden = 2,2, unabhängig davon, ob die Hohlräume noch bestanden, oder nur theilweise, oder gar nicht mehr. Es lässt sich also vor der Hand nichts anders annehmen, als eine kleine Einschrumpfung der Zellen-oder Wabenwände im Folge der Absorption von Wasser, welche statt findet, wenn der entwässerte Gel im Piknometer gebracht wird und die Hohlräume sich mit Wasser füllen [1]). Schon früher ist beobachtet dass der entwässerte Gel unter Wärmeentwicklung Wasser absorbirt. Zweitens hat Rodewald [2]) in 1897 entdeckt, dass Schwefelsäure-trockenes Amylum sich zusammenzieht als es Wasser (31%) absorbirt, und sich wieder ausdehnt, wenn es dieses Wasser verliert. Aus einer höchst genauen Versuchsreihe leitet er ab, dass lufttrocknes Amylum über Schwefelsäure 16,33% Gewichtsabnahme erleidet, wobei das Volum 7,3% zunimmt.

Ich stelle mir den Gang der Erscheinung bei der Kieselsäure auf ähnlicher Weise vor. Wenn der Gel den Umschlag im Punkte O erfahren hat, und danach weiter entwässert wird bis zum Punkte O_0 (bei 15° über konc. Schwefels.), dann hat allmählig eine kleine Ausdehung der Wabenwände statt, und bei Wiederwässerung eine entsprechende Zusammenziehung, die jedoch zu klein sind um vom unbewaffneten Auge beobachtet zu werden. Ausserdem muss eine kleine Aufquellung des Gels statt finden, nachdem er wieder so viel Wasser absorbirt hat als er im Umschlagspunkte besass [3]). Denn wenn er diesen Gehalt erreicht hat, kann er aus gesättigtem Wasserdampf, oder aus flüssigem Wasser noch mehr Wasser absorbiren — wie die Vergleichung der Zahlen in den Spalten 7 und 8 lehrt — nämlich 0,2 — 0,4 Mol. H_2O auf 1 Mol. SiO_2. Dafür muss Raum geschaffen werden, und so quellt das ganze Stück etwas auf [4]).

---

[1]) Hierauf habe ich schon aufmerksam gemacht in: Dritte Abhandl. S. 113.

[2]) Zeitschrift phys. chem. 24. 193.

[3]) Gleichgültig ob er bei der ersten Entwässerung diesen Punkt erreicht, oder nach Entwässerung, Wiederwässerung und Wiederentwässerung bis zum zweiten Mal.

[4]) Bei den umkehrbaren Gels, wie Gelatine, Agar u. s. w. quellt der entwäs-

Diese Beobachtungen weisen aufs neue darauf hin, dass man zwischen dem im Gewebe eindringenden Wasser, und dem die Raumhöhle erfüllenden Wasser unterscheiden muss. Wenn der Gel bei 15° bis zum Punkte O_0 entwässert ist, (wobei die Gelsubstanz sich etwas ausgedehnt hat) und danach an Wasserdampf ausgesetzt, so absorbirt das Gewebe erst mit grosser Kraft Wasser und bildet damit eine feste Lösung (es zieht sich dabei etwas zusammen). Darauf füllen sich die Hohlräume allmählig mit Wasser, indem die absorbirende Kraft ebenso allmählig abnimmt, je nachdem mehr absorbirt ist. Das ganze Volum quellt dabei im geringen Maasse auf.

Ist der Gel bei 100° entwässert, so hat das Gewebe sein Absorptionsvermögen noch sehr wenig oder fast nicht verloren.

Ist jedoch der Gel geglüht, dann wird 1° keine Erhöhung des Spec. Gew. (über 2,2) mehr beobachtet, 2° wie länger und stärker geglüht wird nimmt das Absorptionsvermögen ab. Das beweist, dass die Gewebewände nur wenig oder gar kein Wasser mehr absorbiren, und dass nur die Hohlräume, so lange sie noch bestehen, Wasser absorbiren [2]) und sich damit füllen.

Aus dieser Untersuchung folgt:

1°. Das Spec. Gew. der Substanz welche im Hydrogel der Kieselsäure die Wände des Gewebes bildet, nachdem der Umschlag im Punkte O der Entwässerungskurve statt gefunden hat, übersteigt die Zahl 2,2 (ungefähr 2,5—3,0). Dies entspricht höchstwahrscheinlich einer Zusammenziehung der Substanz, wenn sie mit Wasser gesättigt wird.

2°. Das Spec. Gew. dieser Substanz beträgt 2,2, nachdem der Gel geglüht ist. Sie zieht sich also nicht mehr zusammen, wenn sie mit Wasser gesättigt wird. Nur die Hohlräume füllen sich.

3°. Durch das Glühen wird das Absorptionsvermögen der Gewebe-

serte und zusammengeschrumfte Gel, wenn er in Wasser gestellt wird, wieder zum ursprünglichen Volum auf.

[2]) Sie nehmen aus gesättigtem Wasserdampf ebensoviel Wasser auf, als sie enthalten wenn sie in Wasser untergetaucht werden.

substanz, wodurch es mit Wasser eine feste Lösung bildet, allmählig aufgehoben. Ausserdem zieht sich das ganze Gewebe derart zusammen dass die Hohlräume allmählig verschwinden; dabei wird dasjenige Absorptionsvermögen, wodurch diese Höhlen Wasserdampf anziehen, zugleicher Zeit allmählig aufgehoben. In gewissen Fällen können wahrscheinlich Hohlräume in geringer Menge zeitlich bestehen bleiben und durch die undurchdringlich gewordenen Wände des Gewebes vom Zutritt des Wassers abgeschlossen werden.

Die Struktur des Gewebes ändert sich, nach den Beobachtungen von Bütschli, durch die Glühhitze, derart wie auf Seite 610 beschrieben ist.

Leiden, Chem. Labor. der Universität.

1 Oct. 1901.

UN NOUVEAU GALVANOMÈTRE

PAR

W. EINTHOVEN.

Depuis la publication de la thèse [1]) de M. Bosscha „De galvanometro differentiali'', la technique de la mesure des courants a fait bien des progrès. On distingue actuellement un grand nombre de types de galvanomètres, qui sont non seulement utiles aux recherches faites au laboratoire de physique mais dont l'électrotechnique, l'électrophysiologie et la pratique de la médecine tirent aussi du profit. Et presque chacun de ces nombreux modèles a des avantages spéciaux pour le but qu'on a en vue en construisant l'instrument.

L'instrument, dont nous allons parler dans ces pages et qu' on pourrait nommer „galvanomètre à corde'', servira principalement dans les recherches électrophysiologiques. En examinant les phénomènes électriques des muscles, des glandes, des nerfs, des organes des sens, bref de presque tous les tissus et organes vivants, on doit tenir compte de leur grande résistance. Les forces électromotrices produites n'étant en outre qu' assez faibles, il faudra le plus souvent se servir de galvanomètres très sensibles et d'une grande résistance intérieure, permettant des mesures de courants de 10^{-9} et 10^{-10} ampères.

Au moyen de plus d'un galvanomètre usuel on peut facilement faire ces mesures. Cependant la propriété commune à tous c'est que le mouvement du système d'aiguilles et du miroir qui y est attaché se fait lentement. Si le mouvement est oscillatoire, la durée d'une oscillation est de quelques secondes au moins, et quand on rend le mouvement à peu près apériodique en appliquant un grand amortissement, la durée de la déviation est encore considérablement prolongée.

---

[1]) Leyde, 1854.

Le galvanomètre cuirassé astatique au système d'aiguilles petites de du Bois et Rubens, représentant un des plus sensibles si pas le plus sensible des instruments usuels, peut servir d'exemple. Les auteurs donnent comme *sensibilité normale* [1]) de leur instrument le nombre 1000. On entend par *sensibilité normale* la déviation en millimètres sur une échelle placée à un mètre du miroir. On pose pour l'intensité du courant 10^{-6} amp., pour la résistance intérieure du galvanomètre 1 ohm et pour la durée d'une oscillation 5 secondes. On admet que la déviation est proportionnelle à l'intensité du courant. Puis on suppose que pour une intensité de courant donnée la déviation est en raison directe de la racine carrée — ou, ce qui est souvent plus exact, de la $\frac{2}{5}$ puissance — de la résistance. Enfin la deviation est proportionelle au carré de la durée de l'oscillation.

On en déduit qu' avec la plus grande résistance intérieure de 8000 ohms que MM. du Bois et Rubens ont donné à leur galvanomètre, un courant de 10^{-10} amp. produit une déviation de 1 mm. sur une échelle placée à un mètre de distance, si la durée d'une oscillation est de 2,6 sec. Le petit poids et la grande mobilité du système d'aiguilles, joints à l'exiguité du miroir, ne permettent guère dans ces conditions d'observer avec précision des déviations beaucoup plus petites q'un mm. Aussi peut on admettre la dite mesure comme limite d'une déviation facile à observer.

En amortissant le mouvement du systéme d'aiguilles jusqu' à produire l'apériodicité on prolonge la durée de la déviation. Cette durée devient infiniment longue en théorie mais dans la pratique on peut régler l'amortissement en sorte qu'au bout de 5 secondes au plus après le commencement du mouvement toute la déviation soit à peu près terminée. Il est vrai qu' une durée de 5 secondes pour une déviation galvanométrique n'offre pas d'inconvénients pour beaucoup de mesures, mais il n'en est pas de même pour toutes. Pour maintes observations électrophysiologiques la dite durée est beaucoup trop longue. Les forces électromotrices produites dans les tissus vivants par leur réaction sur plusieurs excitations, sont généralement d'une durée très courte et pour la plus grande partie épuisées au bout d'une petite partie d'une seconde.

Il est vrai qu' il y a des galvanomètres avec une durée d'oscillation

---

[1]) H. du Bois et H. Rubens. Panzergalvanometer. Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1900, S. 77.

plus courte que la susdite mais ceux-ci ne sont pas assez sensibles pour les expériences physiologiques. J'ai particulièrement en vue l'instrument construit par MM. DEPREZ et D'ARSONVAL où un cadre mobile est suspendu entre les pôles d'un aimant fixe. [1])

Les dits oscillographes, dont celui de M. DUDDELL est certainement le plus connu, ont une très courte durée d'oscillation: celle-ci peut être réduite à 0,0001 sec. L'instrument, qui est utile à l'électrotechnique ne peut pas servir aux mesures physiologiques, n'étant sensible qu' à des courants assez intenses. L'échelle étant à une distance de 50 cm., la déviation pour un ampère entier est de 290 mm.

Ce que nous nous sommes proposé en construisant le galvanomètre à corde, c'est de joindre une sensibilité permettant des mesures électrophysiologues à une grande rapidité de déviation. L'instrument se compose principalement d'un conducteur mobile, c'est à dire d'une corde, tendue d'une manière convenable entre les pôles d'un électroaimant. Nous exposerons le plus facilement les raisons qui nous ont amené à construire cet instrument, en partant d'une forme actuelle du galvanomètre de DEPREZ-D'ARSONVAL et en nous demandant quelles modifications nous pourrions y apporter à son profit.

Nous devons considérer en premier lieu la *sensibilité normale*. Nous avons déjà expliqué ce terme plus haut. On ne pourra jamais modifier la sensibilité normale en changeant la force directrice du fil de suspension, pas plus qu' en augmentant ou diminuant le nombre des tours, *si le poids et les dimensions du cadre sont conservés.* Par contre elle augmentera proportionnellement à l'intensité du champ magnétique, et les modifications apportées dans les dimensions du cadre ne manqueront pas non plus d'exercer une influence déterminée. Seulement cette dernière influence doit être examinée de plus près.

Maintenons provisoirement la forme du cadre et posons nous comme première question: „Quelle sera la conséquence de la suppression de quelques tours, *si l'on n'agrandit pas le diamètre du fil pour suppléer à la diminution de poids et de dimensions du cadre?*"

En supprimant tant de tours que le nombre en est n fois plus petit,

---

[1]) La maison SIEMENS et HALSKE fournit un modèle de ce galvanomètre, au moyen duquel on peut mesurer des courants très faibles. Cependant il n'a plus l'avantage de la courte durée de l'oscillation.

le cadre devient n fois plus léger et le moment d'inertie est également n fois plus petit, de sorte que la durée d'une oscillation devient $\sqrt{n}$ fois plus courte. La résistance est n fois plus faible et la déviation pour la même intensité de courant n fois plus petite.

Il résulte de ces changements de durée d'oscillation, de résistance et de déviation que la sensibilité normale augmente $\sqrt{n}$ fois. Pour l'augmenter autant que possible il faut donc laisser sur le cadre **aussi peu de tours que possible.** S'il n'y avait pas d'inconvénients pratiques le cadre à un seul tour offrirait le plus d'avantages.

Nous devons nous demander en second lieu: „Quel changement subira la sensibilité normale à la suite de la modification du diamètre du fil?" Si le diamètre du fil devient m fois plus petit, le moment d'inertie diminue m^2 fois. Il en résulte que la durée de l'oscillation devient m fois plus courte. La déviation pour une intensité donnée reste la même, mais la résistance du fil devient m^2 fois plus grande. On déduira des changements de la durée de l'oscillation et de la résistance, que la sensibilité normale augmente m fois. C'est pourquoi il sera nécessaire de se servir d'un fil *au plus petit diamètre possible.*

Quant aux deux susdites modifications, il s'agit de diminuer autant que possible le poids et en conséquence le moment d'inertie du cadre. Il va de soi qu' on ne pourra en tirer profit que si le poids du miroir peut être négligé.

On peut aussi supprimer le miroir et observer directement les oscillations du fil au moyen d'un microscope. Enfin il ne faut qu' un pas pour passer du cadre ne portant qu' un seul tour de fil très fin, à la corde tendue. [1])

Outre la grosseur la longueur de la corde influe aussi sur la sensibilité normale du galvanomètre. Si la corde est p fois plus courte, la sensibilité normale est $\sqrt{p}$ fois plus grande.

La matière dont on construit la corde doit avoir à côté d'une grande conductibilité L un petit poids spécifique S. Si $\frac{S^2}{L}$ est un minimum, les conditions les plus favorables au sujet de la matière sont réalisées.

---

[1]) M. Ader construisit déjà un instrument avec une corde tendue entre les pôles d'un aimant. C'était un récepteur pour la télégraphie. Au moyen d'une gaine en moelle de plume on grossissait la corde au milieu, c'est à dire à l'endroit où ses mouvements étaient photographiés. Comptes Rendus de l'Ac. d. Sc. 1897, T. 124, p. 1440.

Mais comment mesurer la sensibilité normale d'un galvanomètre sans miroir et dont la partie mobile est observée au moyen d'un microscope? Le terme „sensibilité normale" n'a été employé jusqu' ici que pour des instruments où la lecture se faisait par la méthode du miroir, et ce qu' il y a de singulier, c'est qu' on n'a jamais tenu compte de la grandeur du miroir. Un miroir de 3 mm. de diamètre, employé dans le système d'aiguilles léger d'un galvanomètre cuirassé de DU BOIS et RUBENS produit de chaque point de l'échelle se trouvant à 5 mètres de distance un cercle de diffraction d'environ 1 mm. de diamètre. Sans compter l'éclairage faible, il sera donc très difficile d'observer une déviation d'une petite fraction d'un millimètre. En employant un plus grand miroir le cercle de diffraction variera en raison inverse du diamètre du miroir. Aussi il me semble, qu' il vaudra mieux tenir compte du diamètre du miroir en donnant la sensibilité normale d'un instrument.

Si nous prenons comme base du calcul de la sensibilité normale un rayon de miroir de 1 mm., la valeur que MM. DU BOIS et RUBENS donnent pour leur galvanomètre cuirassé à système d'aiguilles léger, s'élève de 1000 à 1500.

La portée de la „sensibilité normale", exprimée de cette manière, se maintient, quand on remplace l'observation faite au moyen d'un miroir par l'observation microscopique. Car le grossissement convenable obtenu à l'aide d'un microscope est limité par la même diffraction de la lumière que la réduction du rayon du miroir ou l'augmentation de la distance de l'échelle. Ainsi pour comparer la sensibilité il faut appliquer un grossissement microscopique tel, que les cercles de diffraction deviennent aussi grands que si l'on s'était servi du miroir. La valeur du grossissement est alors exprimée par

$$v = N \times \frac{d}{2r},$$

où v représente le grossissement de l'image microscopique, N l'ouverture numérique de l'objectif, r le rayon du miroir et d la distance de l'échelle jusqu' au miroir.

L'ouverture numérique des meilleurs objectifs à sec est de 0,95. Si l'on prend comme base du calcul de la sensibilité normale $d = 1000$ et $r = 1$, le grossissement admissible est de $v = 475$.

Qu' il nous soit permis maintenant d'ajouter aux observations théori-

ques précédentes quelques remarques pratiques. Quelque grande que puisse être la sensibilité normale d'un galvanomètre, celui-ci ne servira pas à notre but s'il ne permet pas de mesurer un courant très faible, la déviation n'étant que médiocrement rapide. Puis l'amortissement doit répondre à certaines conditions, car une oscillation non amortie anéantirait tout l'avantage d'une déviation rapide.

Les déviations sont elles bien proportionnelles aux intensités du courant? L'observateur ne sera-t il pas gêné pendant ses mesures par les vibrations du sol et par des courants d'air, au point qu'il ne pourra pas se servir de l'instrument? Et quelle est en somme la sensibilité normale qu' on pourra atteindre?

Comme nous l'avons exposé plus haut le diamètre de la corde est un des éléments les plus importants. Des fils ou des rubans métalliques, dont on pourrait se servir et qui seraient assez fins pour le but que nous nous sommes proposé, ne se vendent pas. On doit donc les préparer soi même et on pourra non sans succès se servir d'aluminium en feuilles de livret. Une feuille d'aluminium, qui, comme on le pourra constater facilement au moyen de la balance, n'est épaisse que de 0,75 μ, est coupée en bandes de la façon dont un relieur coupe les feuilles d'or pour la dorure des livres. On colle une bande de quelques millimètres de largeur au moyen de vernis sur une plaque de verre, et on la divise ensuite avec un couteau bien tranchant en bandes étroites. Nous n'avons pas réussi à tendre dans le galvanomotre de bandes plus étroites que de 0,3 ou 0,4 mm., mais avec celles-ci nous avons déjà obtenu des résultats assez satisfaisants.

En se servant des fils de quartz rendus conductibles par l'argenture, on arrive à une amélioration assez considérable. Voici en quelques mots les resultats de quelques unes de nos expériences.

Un fil de quartz argenté, de 2,1 μ de diamètre et long de 13 cm., est tendu dans un champ magnétique très intense, évalué à plus de 30000 C. G. S. La résistance s'élève à 20300 ohms. Les mouvements grossis 400 fois, sont projetés sur une fente, derrière laquelle on fait passer une plaque photographique. A coté de la fente se trouve une échelle divisée en millimètres et permettant de mesurer les déviations pendant qu' on photographie les mouvements de la corde.

On commence par tendre la corde faiblement. Un courant de 10^{-8} amp. produit une déviation de 5,6 mm. Les déviations sont proportionnelles aux intensités des courants et égales à droite et à gauche en

tant qu' elles se bornent aux dimensions de l'échelle. L'instrument est placé sur un pilier et bien que nous n'ayons pas pris d'autres mesures pour mettre l'appareil à l'abri des vibrations du sol, et que nous n'ayons par conséquent pas appliqué la méthode de suspension de M. JULIUS ou la méthode de faire flotter l'instrument sur du mercure, la corde ne montre pas la moindre vibration. Nous avons aussi garanti l'appareil des courants d'air et le zéro semble être absolument constant. Une déviation de 0,1 mm. pouvant encore être observée, un courant de $1,79 \times 10^{-10}$ amp. se mesure également. Ainsi l'instrument doit être rangé parmi les plus sensibles galvanomètres.

On doit considérer que nous ne communiquons ici que quelques observations préliminaires et qu' il n'est pas douteux que les expériences poursuivies nous apprendront que les mesures pourront se faire avec un fil de quartz encore plus fin et moins tendu, de sorte qu' on pourra démontrer des courants bien plus faibles.

Les mouvements du fil peu tendu subissent à un haut degré l'influence de l'amortissement produit par l'air; plus le fil est fin plus l'amortissement est intense. Car le poids du fil varie en raison directe du carré du diamètre, tandis que la résistance de l'air est proportionnelle à cette dimension. Avec la susdite tension de corde, un courant de 10^{-8} amp. produisant une déviation de 5,6 mm., le mouvement est absolument apériodique. La courbe tracée sur la plaque photographique est la

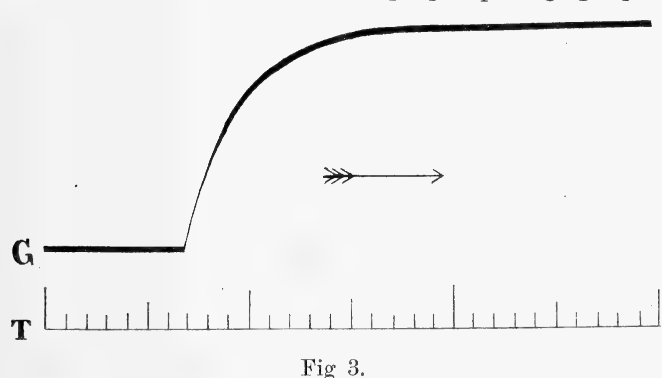


Fig 3.

A peu près 2,5 fois plus grande que le photogramme primitif. Le fil de quartz n'est tendu que très faiblement. Une résistance de 1 mégohm est montée en série dans le circuit du galvanomètre.

G = Courbe, tracée par le fil de quartz pendant qu' on y fait passer subitement un courant de 2×10^{-8} amp.

T = Temps en centièmes de seconde.

représentation graphique d'une fonction exponentielle, v. fig. 1, et est conforme à la *courbe normale*, tracée par l'électromètre capillaire de M. LIPPMANN. [1]) La vitesse de l'image du fil de quartz est de 35 cm. par seconde au moment où elle se trouve à 1 cm. de sa position d'équilibre.

Pour le susdit exemple l'amortissement électromagnétique ne comptait pas, parceque une résistance de 1 mégohm etait montée en série dans le circuit du galvanomètre. L'amortissement électromagnétique se fait cependant valoir perceptiblement, quand on intercale une petite résistance entre les deux extrémités de la corde. L'amortissement total est alors augmenté, l'amortissement électromagnétique étant ajouté à l'amortissement produit par l'air. La courbe, tracée sur la plaque photographique, est encore la représentation graphique d'une fonction exponentielle. Cependant il se trouve que la vitesse de l'image du fil de quartz au moment où celle-ci est à 1 cm. de sa position d'équilibre, se réduit à 25 cm. par seconde.

Si la corde est tendue plus fortement, il faut une plus grande intensité du courant, pour obtenir la même déviation, mais la rapidité de la déviation augmente. L'amortissement a moins d'influence et même, avec une tension suffisante, le mouvement de la corde devient oscillatoire. L'expérience suivante pourra servir d'exemple.

Entre les extrémités du fil de quartz assez fortement tendu, on a intercalé une petite résistance. On fait passer subitement un courant de

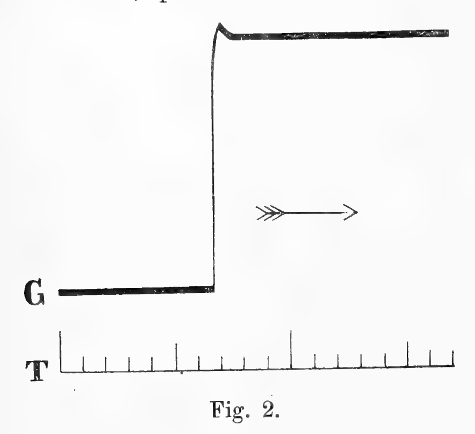


Fig. 2.

A peu près 2,3 fois plus grande que le photogramme primitif. Le fil de quartz est assez fortement tendu. Une petite résistance a été intercalée entre les extrémités du fil.

G = Courbe tracée par le fil de quartz pendant le passage subit d'un courant de un micrampére.

T = Temps en centièmes de seconde.

---

[1]) Voir plusieurs articles dans PFLÜGER's Arch. f. d. gesammte Physiol. Bd. 56, 60 et 79, ainsi que dans „Onderzoekingen" Physiol. laborat, Leiden, II, T. 1—4.

1 micrampère par le galvanomètre. L'image du fil de quartz marque une déviation permanente de 14,4 mm., de sorte que la déviation pour un courant égal est devenu $\frac{560}{14,4} = 39$ fois plus petit.

Le mouvement, quoique fort amorti, est encore oscillatoire, v. fig. 2. Une oscillation s'accomplit en 0,003 sec. et le décrément logarithmique est de 3,09.

Si l'on monte en série dans le circuit du galvanomètre une résistance de 1 mégohm, l'influence de l'amortissement électromagnétique est à peu près nul. Seul l'amortissement produit par l'air reste. Avec la même tension de fil la déviation permanente se maintient pour un micrampère, mais la durée d'une oscillation est un peu raccourcie et le décrément logarithmique est réduit de 3,09 à 2,2.

La sensibilité normale de l'instrument est évaluée à 6×10^5.

UEBER DEN EINFLUSS DER TEMPERATUR AUF DIE DISPERSION ULTRAVIOLETTER STRAHLEN IN FLUSSSPAT, STEINSALZ, QUARZ UND KALKSPAT

VON

F. J. MICHELI.

§ 1. Der Einfluss der Temperatur auf die Brechungsexponenten durchsichtiger Körper ist bisher nur im sichtbaren Spectralgebiet untersucht worden. Der Verf. hat diese Untersuchung auf ultraviolette Strahlen ausgedehnt und in vorliegender Arbeit die für ultraviolette und für sichtbare Strahlen erhaltenen Resultate zusammengestellt. Es wurden Prismen aus Flussspat, Steinsalz, Quarz und Kalkspat untersucht; die Bestimmung geschah auf photographischem Wege.

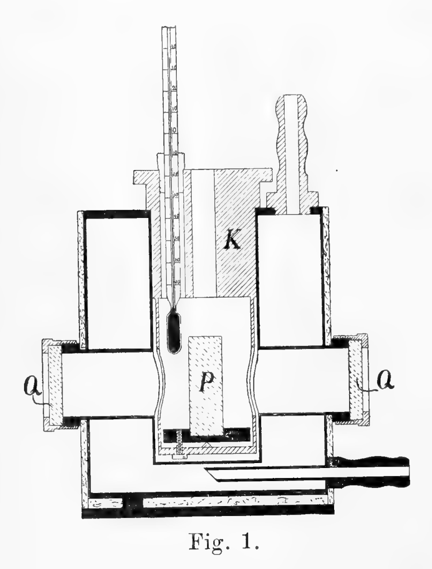


Fig. 1.

§ 2. Der Verf. verwandte dasselbe Spectrometer mit 10″-Ablesung und photographischer Camera, welches Hr. F. F. Martens in seiner Abhandlung über die Dispersion ultravioletter Strahlen beschrieben hat. Auf dem Spectrometertische wurde ein Erhitzungsgefäss für die Prismen befestigt, welches in Fig. 1 abgebildet ist.

Das zu untersuchende Prisma *P* wird mit Gyps auf einer justirbaren Platte festgekittet und kann durch Drehen des Konus *K* auf minimale Ablenkung eingestellt werden. Die Strahlen durchlaufen die beiden planparallelen Verschlussplatten *Q Q* aus Quarz (⊥ Axe) und das Prisma.

Die beiden Durchsichtrohre und der Hohlraum für den Konus *K*

sind allseitig vom Heizraum umgeben. Dieser wurde mit oben eingeleitetem Wasserdampf etwa 4 Stunden auf gleicher Temperatur gehalten, bevor die Aufnahme bei hoher Temperatur gemacht wurde.

Der bilaterale Spalt hatte folgende Einrichtung. Durch Drehen einer excentrischen Scheibe konnte die Höhe desselben schnell geändert werden; durch zwei Quarzlinsen wurde auf dem Spalte ein zwischen *Cd-*, *Zn-*, *Al-*, oder *Au*-Elektroden übergehender Funke abgebildet. Nachdem alles justirt war, wurde bei Zimmertemperatur t_1 ein Spectrum aufgenommen, während die Spalthöhe, also auch die Länge der Linien 0,5 mm. betrug Sodann wurde etwa 4 Stunden hindurch Wasserdampf in die obere Offnung des Heizraumes (vergl. Fig. 1) eingeleitet.

An der ganzen Anordnung wurde nicht das geringste geändert, nur wurde die Spalthöhe auf 1 mm. statt 0,5 mm. geändert. Nachdem die Temperatur t_2 gemessen war, wurde nun zum zweitenmale die photographische Platte exponirt. Die jetzt entstehenden langen Linien sind etwas gegen die früher aufgenommenen kurzen verschoben, da der Brechungsexponent und damit die Ablenkung des Prismas sich verändert hat.

§ 3. Nachdem man den Abstand dl einer kurzen und einer langen Linie, die beide derselben Wellenlänge entsprechen, auf der Teilmaschine gemessen hat, kann man leicht die Anderung Δn des Brechungsexponenten für diese Wellenlänge berechnen. Hat das Prisma für die am wenigsten abgelenkte, auf der Platte abgebildete Linie den Exponenten n_0; sind l_1 bez. l_2 die auf der Platte gemessenen Abstände zweier mehr abgelenkter Linien von der ersten Linie; hat das Prisma für diese Linien die Exponenten n_1 und n_2; so kann man setzen:

1)
$$n_1 = n_0 + al_1 + bl_1^2$$
$$n_2 = n_0 + al_2 + bl_2^2.$$

Aus den Arbeiten von SARASIN und MARTENS kennt man n_0, n_1, n_2; auf der Teilmaschine misst man l_1 und l_2; man kann also die Constanten a und b berechnen. Kennt man die Constanten a und b, so kann man aus dem Abstande dl einer kurzen von einer langen Linie die Aenderung Δn des Brechungsexponenten berechnen:

2)
$$\Big[\Delta n\Big]_{t_1}^{t_2} = (a + 2\,bl)\,dl.$$

Die gemessenen Werte von dl bedürfen noch einer kleinen Correction

bevor sie in 2) eingesetzt werden. Bei der Aufnahme der kurzen Linien ist die Temperatur der Luft auf beiden Seiten der Quarzplatten Q Q gleich; daher werden die Lichtstrahlen beim Durchlaufen der Platten nicht abgelenkt. Nach dem Erhitzen ist die Temperatur der im Hohlraume eingeschlossenen Luft höher, der Brechungsexponent kleiner als bei der Zimmerluft. Diejenigen Strahlen, die nicht normal die Quarzplatten durchsetzen, erleiden also an den Platten eine kleine Ablenkung. Ueber die Berechnung der Correction soll später in Drude's Annalen der Physik Näheres mitgeteilt werden.

Die so berechnete Zunahme Δn des in Luft gemessenen Brechungs-

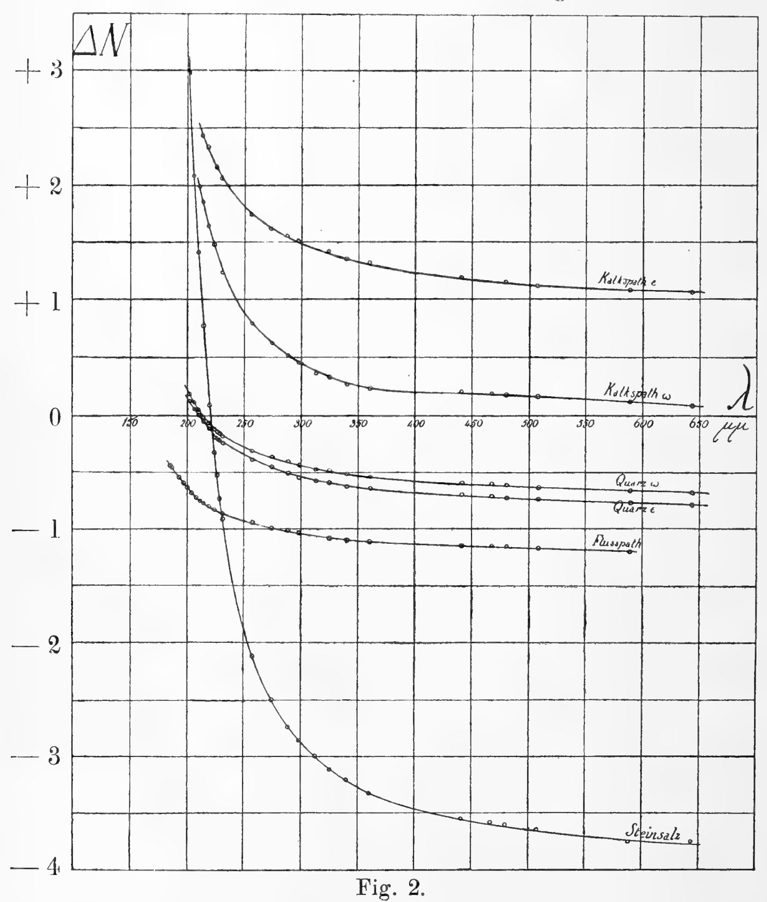


Fig. 2.

exponenten ist nicht eine reine Eigenschaft der Prismensubstanz, sondern merklich durch die Verringerung der Luftdichte und des Luft-

brechungsexponenten mit Erhöhung der Temperatur beeinflusst. Wie man aus den Aenderungen Δn die Aenderungen ΔN des absoluten, im Vacuum gemessenen Exponenten berechnet, haben die Hrn. PULFRICH und REED gezeigt.

Die Exponenten der Luft für ultraviolette Strahlen berechnete Verf. aus der von den Hrn. KAYSER und RUNGE gegebenen Dispersionsformel der Luft.

§ 4. Die so berechneten Aenderungen Δn und ΔN pro Grad Celsius Temperaturerhöhung sind nach dem Vorgange anderer Autoren in Einheiten der fünften Dezimale angegeben.

Die nachstehenden Tabellen 1 bis 4 geben die Resultate für Flussspat, Steinsalz, Quarz und Kalkspat. Die beiden Aufnahmen wurden stets bei ungefähr 22° und 100° gemacht; t_m giebt die Mitteltemperatur an. Die erste Verticalreihe giebt die Wellenlänge der benutzten Linie in milliontel Millimetern an.

Die Beziehung zwischen ΔN und der Wellenlänge übersieht man am besten mittels der graphischen Darstellung Fig. 2. Alle untersuchten Substanzen zeigen hiernach ein ähnliches Verhalten, nämlich im algebraischen Sinne ein beschleunigtes Ansteigen von ΔN mit abnehmender Wellenlänge, mag ΔN im sichtbaren Gebiet positiv sein wie bei Kalkspat oder negativ wie bei Quarz, Flussspat, Steinsalz; im letzteren Fall verschwindet es bei einer gewissen kleinen Wellenlänge.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, ausdrücklich hervorzuheben, dass eine Extrapolation aus dem sichtbaren Gebiet ins Ultraviolett hinein zu ganz unrichtigen Werten führen würde. Die Abhängigkeit zwischen ΔN und λ lässt sich erklären, wenn man zwei Annahmen macht, die sich an ähnliche Betrachtungen der Hrn. C. PULFRICH und J. KÖNIGSBERGER anknüpfen. Diese Annahmen sind:

1° dass der Streifen anomaler Dispersion im Ultraviolett sich mit zunehmender Temperatur nach der Seite der grösseren Wellen verschiebt;

2° dass die Dielectrizitätskonstante der Ionen, deren Eigenschwingung im Ultraviolett liegt und hier anomale Dispersion hervorruft, mit zunehmender Temperatur abnimmt.

Zum Schlusse dankt der Verf. Herrn Prof. WARBURG für die Gewährung der Mittel, Herrn Dr. MARTENS für die Anregung zu dieser Arbeit.

Tabelle 1. Flussspat $t_m = 61,25°$.

λ in $\mu\mu$	Δn	ΔN	λ	Δn	ΔN
185	— 0,296	— 0,427	231	— 0,732	— 0,849
186	— 0,313	— 0,443	257	— 0,811	— 0,924
193	— 0,402	— 0,530	274	— 0,855	— 0,966
197	— 0,451	— 0,578	288	— 0,884	— 0,990
198	— 0,464	— 0,589	298	— 0,904	— 1,013
200	— 0,493	— 0,618	325	— 0,948	— 1,056
204	— 0,538	— 0,662	340	— 0,964	— 1,070
208	— 0,582	— 0,705	361	— 0,979	— 1,085
211	— 0,601	— 0,727	441	— 1,028	— 1,132
214	— 0,637	— 0,758	480	— 1,035	— 1,139
219	— 0,655	— 0,775	508	— 1,056	— 1,160
224	— 0,696	— 0,815	589	— 1,089	— 1,193

Tabelle 2. Steinsalz $t_m = 61,8°$.

λ	Δn	ΔN	λ	Δn	ΔN
202	+ 3,134	+ 2,987	298	— 2,727	— 2,848
206	+ 2,229	+ 2,085	313	— 2,862	— 2,981
210	+ 1,570	+ 1,428	325	— 2,987	— 3,105
214	+ 0,851	+ 0,712	340	— 3,068	— 3,184
219	+ 0,235	+ 0,097	361	— 3,194	— 3,309
224	— 0,187	— 0,324	441	— 3,425	— 3,537
226	— 0,382	— 0,516	467	— 3,454	— 3,566
228	— 0,598	— 0,732	480	— 3,468	— 3,579
231	— 0,757	— 0,890	508	— 3,517	— 3,628
257	— 1,979	— 2,105	589	— 3,622	— 3,733
274	— 2,396	— 2,493	643	— 3,636	— 3,747
288	— 2,602	— 2,724			

Tabelle 3. Quarz $t_m = 61{,}4°$.

λ in μμ	ω		ε	
	Δn	ΔN	Δn	ΔN
202	+ 0,321	+ 0,184	+ 0,267	+ 0,129
206	+ 0,253	+ 0,119	+ 0,198	+ 0,063
210	+ 0,193	+ 0,059	+ 0,143	+ 0,008
214	+ 0,124	— 0,007	+ 0,083	— 0,049
219	+ 0,074	— 0,057	+ 0,027	— 0,105
224	+ 0,017	— 0,113	— 0,048	— 0,179
226	— 0,008	— 0,136	— 0,075	— 0,204
228	— 0,027	— 0,155	— 0,093	— 0,222
231	— 0,052	— 0,180	— 0,112	— 0,241
257	— 0,186	— 0,309	— 0,265	— 0,389
274	— 0,235	— 0,355	— 0,323	— 0,444
288	— 0,279	— 0,399	— 0,385	— 0,506
298	— 0,311	— 0,429	— 0,415	— 0,534
313	— 0,348	— 0,465	— 0,450	— 0,568
325	— 0,352	— 0,469	— 0,469	— 0,587
340	— 0,393	— 0,508	— 0,501	— 0,617
361	— 0,418	— 0,532	— 0,525	— 0,640
441	— 0,475	— 0,587	— 0,579	— 0,691
467	— 0,485	— 0,596	— 0,592	— 0,704
480	— 0,501	— 0,612	— 0,612	— 0,724
508	— 0,519	— 0,630	— 0,619	— 0,731
589	— 0,548	— 0,659	— 0,650	— 0,762
643	— 0,559	— 0,670	— 0,663	— 0,774

Tabelle 4. Kalkspat.

λ	ω (t_m = 61,5°)		ε (t_m = 61,95°)	
	Δn	ΔN	Δn	ΔN
211	+ 2,150	+ 1,999	—	—
214	+ 2,025	+ 1,876	+ 2,599	+ 2,434
219	+ 1,814	+ 1,666	+ 2,474	+ 2,350
224	+ 1,643	+ 1,496	—	—
226	—	—	+ 2,290	+ 2,168
231	+ 1,397	+ 1,253	+ 2,198	+ 2,076
257	+ 0,950	+ 0,814	+ 1,876	+ 1,759
274	+ 0,772	+ 0,637	+ 1,748	+ 1,634
288	+ 0,670	+ 0,539	+ 1,688	+ 1,574
298	+ 0,604	+ 0,474	+ 1,641	+ 1,529
313	+ 0,510	+ 0,381	—	—
325	+ 0,469	+ 0,341	+ 1,548	+ 1,436
340	+ 0,397	+ 0,271	+ 1,475	+ 1,365
361	+ 0,360	+ 0,235	+ 1,449	+ 1,340
441	+ 0,325	+ 0,205	+ 1,318	+ 1,211
467	+ 0,319	+ 0,199	—	—
480	+ 0,305	+ 0,185	+ 1,287	+ 1,180
508	+ 0,287	+ 0,167	+ 1,234	+ 1,127
589	+ 0,240	+ 0,121	+ 1,213	+ 1,106
643	+ 0,208	+ 0,089	+ 1,185	+ 1,079

CONSIDÉRATIONS ÉLÉMENTAIRES RELATIVES A L'INFLUENCE DE LA PESANTEUR SUR LA DISTRIBUTION DE LA TEMPÉRATURE DANS UNE MASSE GAZEUSE

PAR

F. DE BOER.

Supposons que la terre soit immobile, que sa surface ait partout la même température, et qu'elle soit entourée d'une atmosphère formée d'un seul gaz, c'est à dire constituée par une seule espèce de molécules; nous admettrons que cette atmosphère ne participe à aucun échange de chaleur, ni par conduction, ni par rayonnement. Pour plus de facilité nous négligerons la courbure de la surface terrestre, que nous considérons donc comme un plan indéfini. De plus, nous supposerons que l'atmosphère soit en équilibre, de sorte qu'à une même hauteur la température, la densité et la pression sont partout les mêmes. Nous supposerons enfin que l'intensité de la pesanteur ne varie pas avec la hauteur.

Admettons que dans cette atmosphère il ne se produise aucun choc entre les molécules, ou bien, ce qui revient au même, qu'à un choc qui modifie la grandeur et la direction de la vitesse d'une particule, en corresponde toujours au même moment un autre, par lequel une autre particule acquiert une vitesse correspondant, en grandeur et en direction, à la vitesse que la première molécule vient de perdre. Dans ces conditions il nous est permis de considérer les trajectoires moléculaires, décrites sous l'influence de la pesanteur, comme des arcs de parabole; chaque fois qu'une molécule retombe à la surface du sol, elle rebondit en décrivant un arc identique à celui qu'elle vient de décrire.

Nous représenterons par v la vitesse d'une particule à l'instant où elle rebondit; c'est ce que nous appellerons sa vitesse initiale; et par

θ nous représenterons l'angle que sa direction forme à cet instant avec la verticale; θ est l'angle initial. Nous commençons par poser que pour toutes les particules v ait la même valeur, et que, dans la couche inférieure infiniment mince d'épaisseur dh, toutes les directions de l'espace soient également représentées parmi les directions de mouvement. A la hauteur h, toutes les particules auront la même vitesse $\sqrt{(v^2 - 2gh)}$. A l'instant où elle rebondit, une particule a pour composante verticale de la vitesse $v \cos \theta$. A la hauteur h cette composante sera $\sqrt{(v^2 \cos^2 \theta - 2gh)}$. Pour traverser une couche d'épaisseur dh, placée à cette hauteur, la particule mettra donc le temps $\frac{dh}{\sqrt{(v^2 \cos^2 \theta - 2gh)}}$.

La durée totale de l'ascension est $\frac{v \cos \theta}{g}$. S'il y a donc n particules avec l'angle initial θ, chacune de ces particules restera entre les plans h et $h + dh$ pendant la fraction $\frac{g dh}{v \cos \theta \sqrt{(v^2 \cos^2 \theta - 2gh)}}$ de la durée totale de l'ascension, et à chaque moment il y aura $\frac{n g dh}{v \cos \theta \sqrt{(v^2 \cos^2 \theta - 2gh)}}$ de ces particules dans la couche considérée.

Si maintenant parmi les vitesses initiales toutes les directions dans l'espace étaient également représentées, le nombre des particules, dont le θ serait compris entre θ_1 et $\theta_1 + d\theta_1$, serait au nombre total des particules comme $-d \cos \theta_1$ est à 1. Dans ces conditions toutefois il ne serait pas satisfait à la condition posée relativement à la couche inférieure. Car d'abord la durée au bout de laquelle une particule revient dans cette couche est proportionnelle à $\cos \theta$ et pour cette raison il faudrait déjà que les particules, pour lesquelles $\cos \theta$ est plus grand que pour d'autres molécules, fussent plus nombreuses dans le même rapport, afin qu'elles fussent également nombreuses parmi les particules rebondissantes. Mais en outre la durée de chaque visite qu'elles rendent à la couche inférieure est plus courte dans le même rapport, et l'on reconnaît ainsi que, pour satisfaire à la condition énoncée, il faut que le nombre des particules, dont l'angle initial est compris entre θ_1 et $\theta_1 + d\theta_1$, soit proportionnel à $-\cos^2 \theta_1 \, d \cos \theta_1$. Puisque d'ailleurs

$$-\int_1^0 \cos^2 \theta_1 \, d \cos \theta_1 = {}^1/_3,$$

on voit que, si N est le nombre total des particules,

$$n = -3\,N\cos^2\theta_1\,d\cos\theta_1 \qquad (1)$$

estle nombre des particules dont l'angle θ est compris entre θ_1 et $\theta_1 + d\theta_1$

Parmi ces n molécules, il y en a maintenant $\frac{-3\,Ng\,dh\cos\theta_1\;d\cos\theta_1}{v\sqrt{(v^2\cos^2\theta_1 - 2\,gh)}}$ dans la couche comprise entre les hauteurs h et $h + dh$. Le nombre total des molécules présentes dans cette couche s'obtient en intégrant cette expression entre les limites 1 et $\frac{\sqrt{2gh}}{v}$. On trouve ainsi:

$$\frac{3\,Ng\,dh}{v}\int_{\frac{\sqrt{2gh}}{v}}^{1}\frac{\cos\theta\,d\cos\theta}{\sqrt{(v^2\cos^2\theta - 2gh)}} = \frac{3\,Ngdh}{v^3}\sqrt{(v^2 - 2gh)}$$

Pour $h = 0$ cette expression devient $\frac{3\,Ng\,dh}{v^2}$. Si donc nous représentons par δ_0 la densité dans la couche inférieure et par δ celle à la hauteur h, nous aurons

$$\delta = \delta_0\,\frac{\sqrt{(v^2 - 2\,gh)}}{v}. \qquad (2)$$

Représentons par Φ l'angle que fait avec la verticale la direction du mouvement d'une particule dans la couche comprise entre les plans h et $h + dh$, alors

$$\cos\Phi = \frac{\sqrt{(v^2\cos^2\theta - 2\,gh)}}{\sqrt{(v^2 - 2\,gh)}}$$

de sorte que

$$d\cos\Phi = \frac{v^2\cos\theta\,d\cos\theta}{\sqrt{(v^2 - 2\,gh)\,(v^2\cos^2\theta - 2\,gh)}}. \qquad (3)$$

Nous avons vu que dans cette couche le nombre des particules dont l'angle θ était compris entre θ_1 et $\theta_1 + d\theta_1$ était proportionnel à $\frac{-\cos\theta_1\,d\cos\theta_1}{\sqrt{(v^2\cos^2\theta_1 - 2\,gh)}}$. L'équation (3) nous apprend donc que le nombre des particules, pour lesquelles Φ est compris entre les limites correspondantes Φ_1 et $\Phi_1 + d\Phi_1$, est proportionnel à $-d\cos\Phi_1$, ce qui est

la condition pour que, dans la couche considérée, toutes les directions de l'espace soient également représentées. On voit donc que cette condition est satisfaite en tout point de l'atmosphère que nous considérons.

Appelons encore t_0 la température absolue dans la couche inférieure, t la température à la hauteur h; on a évidemment:

$$t = t_0 \frac{v^2 - 2gh}{v^2}, \text{ de sorte que } t = t_0 \frac{\delta^2}{\delta_0^2}.$$

Puisque toutes les directions de mouvement sont également représentées, la pression est la même dans toutes les directions, et le raisonnement par lequel CLAUSIUS arrive à l'équation

$$p = \frac{\delta u^2}{3}, \text{ ici } p = \frac{\delta(v^2 - 2gh)}{3}, \qquad (4)$$

est en tout point applicable. On peut d'ailleurs arriver à la même équation par le raisonnement que voici. La pression à la hauteur h est la force nécessaire pour changer de signe la composante verticale de la vitesse de toutes les molécules qui traversent de bas en haut, dans l'unité de temps, l'unité de surface d'un plan horizontal. Or, si l'on admet qu'il y ait μ molécules dans un cylindre vertical ayant l'unité de surface pour base, parmi ces μ molécules il y en a $-3\mu \cos^2\theta \, d\cos\theta$ dont l'angle initial est compris entre θ et $\theta + d\theta$. Puisque ces molécules reviennent après des périodes $\frac{2v\cos\theta}{g}$ en des points correspondants de leurs trajectoires paraboliques, il en passera de bas en haut, dans l'unité de temps, $-\frac{3\mu g \cos\theta \, d\cos\theta}{2v}$ par le plan de hauteur h. Elles ont pour composante verticale de la vitesse $\sqrt{(v^2\cos^2\theta - 2gh)}$, et, si m est la masse d'une molécule, $2m\sqrt{(v^2\cos^2\theta - 2gh)}$ est la force nécessaire pour changer de signe cette composante; pour toutes les molécules cette force est donc $-3\frac{\mu mg}{v}\cos\theta \, d\cos\theta \sqrt{(v^2\cos^2\theta - 2gh)}$, et, en intégrant cette expression entre les limites 1 et $\frac{\sqrt{2gh}}{v}$, on obtient comme pression totale

$$p = \frac{3\mu gm}{v}\int_{\frac{\sqrt{2gh}}{v}}^{1} \cos\theta \, d\cos\theta \sqrt{(v^2\cos^2\theta - 2gh)} = \frac{\mu gm}{v^3}\sqrt{(v^2 - 2gh)^3}.$$

Le nombre des particules contenues dans le cylindre considéré, dans une couche comprise entre les hauteurs h et $h + dh$, est $\frac{3\mu g dh}{v^3} \sqrt{(v^2 - 2gh)}$, d'où résulte que

$$\delta = \frac{3\mu g m}{v^3} \sqrt{(v^2 - 2gh)},$$

et par conséquent

$$p = \delta \frac{(v^2 - 2gh)}{3}. \tag{4}$$

D'après (2) cette expression peut encore s'écrire

$$p = \delta_0 \frac{\sqrt{(v^2 - 2gh)^3}}{3v} \tag{5}$$

et en différentiant il vient

$$dp = -\delta_0 \frac{\sqrt{(v^2 - 2gh)}}{v} g dh = -\delta g dh, \tag{6}$$

une équation qui exprime que la différence entre les pressions en deux endroits est égale au poids d'un cylindre ayant comme hauteur la différence des altitudes, et l'unité de surface pour base.

Nous allons maintenant abandonner l'hypothèse de l'égalité de toutes les vitesses initiales, et nous la remplacerons par cette autre, que dans la couche inférieure le nombre des particules dont la vitesse est comprise entre v et $v + dv$ soit représenté par

$$\nu = Av^2 \Phi(v) dv,$$

où A est une constante et $\Phi(v)$ une fonction de v partout finie, et telle que, multipliée par v^2, elle devienne 0 pour $v = \infty$. Si N est le nombre total des particules présentes dans la couche inférieure, on a $N = A \int_0^\infty v^2 \Phi(v) dv$. Parmi *toutes* les N particules présentes, les vitesses initiales doivent être distribuées suivant une autre loi, parce que le nombre des fois qu'elles pénètrent dans la couche inférieure, ainsi que la durée de leur séjour dans cette couche, sont inversement proportionnels à v. Nous devons admettre que le nombre des particules, pour

lesquelles la vitesse initiale est comprise entre v et $v+dv$, est représenté par $B\,v^4\,\Phi(v)\,dv$, où B est déterminé par l'équation:

$$\mathrm{N} = B\int_0^\infty v^4\,\Phi(v)\,dv.$$

Parmi ces particules il y en a $3Bgdh\,v\,\Phi(v)\sqrt{(v^2-2gh)}\,dv$ dans la couche comprise entre les plans h et $h+dh$, et si nous représentons par M le nombre total des particules présentes dans cette couche, nous aurons

$$M = 3\,Bgdh\int_{\sqrt{2gh}}^\infty v\,\Phi(v)\sqrt{(v^2-2gh)}\,dv. \qquad (7)$$

En remplaçant v^2-2gh par z^2, et $\Phi(v)$ par $e^{-av^2}\,\psi(v)$ on obtient:

$$M = 3\,Bgdh\,e^{-2agh}\int_0^\infty z^2\,e^{-az^2}\,\psi(z^2+2gh)\,dz. \qquad (8)$$

Nous allons examiner maintenant s'il est possible de déterminer la fonction ψ, donc aussi Φ, de manière que la température devienne indépendante de la hauteur. Nous ferons remarquer en premier lieu que l'équation (6) est encore applicable; car, si nous appelons pression et densité partielles celles qui correspondent au groupe à vitesse initiale comprise entre v et $v+dv$, la pression et la densité totales s'obtiennent en faisant les sommes de ces pressions et densités partielles. On reconnaît de la même manière que l'équation

$$p = \frac{\delta u^2}{3} \qquad (9)$$

aussi reste applicable, à condition qu'on entende par u^2 la moyenne des carrés de toutes les vitesses représentées.

En différentiant l'équation (9) il vient:

$$dp = \frac{u^2}{3}\,d\delta + \frac{2}{3}\,\delta u\,du, \qquad (10)$$

d'où, eu égard à (6),

$$\frac{d\delta}{\delta} = -\frac{3\,gdh}{u^2} - 2\,\frac{du}{u}. \tag{11}$$

Si maintenant la température est indépendante de la hauteur, l'équation (11) devient

$$\frac{d\delta}{\delta} = -\frac{3\,gdh}{u^2}$$

d'où résulte, par intégration

$$\delta = Ce^{-\frac{3gh}{u^2}} = \delta_0\, e^{-\frac{3gh}{u^2}}.$$

On voit ainsi que la densité ainsi que M doivent être proportionnels à $e^{-\frac{3gh}{u^2}}$. Il est maintenant tout naturel de poser égale à $\frac{3}{2u^2}$ la constante a de l'équation (8), et dans ces conditions l'expression $\int\limits_0^\infty z^2 e^{-\frac{3z^2}{2u^2}} \psi\,(z^2 + 2\,gh)\; dz$ doit être indépendante de h. La façon la plus simple de satisfaire à cette condition est de poser $\psi = Cte$. Il serait difficile à dire s'il y a moyen d'y satisfaire d'une autre manière encore, mais ce ne sera certainement pas par une fonction un peu simple.

a $\psi = C$ correspond $\phi\,(v) = Ce^{-\frac{3v^2}{2u^2}}$ et

$$\nu = A\,v^2\,e^{-\frac{3\,v^2}{2u^2}}\,du, \tag{13}$$

c. à. d. la loi de distribution de MAXWELL.

Examinons à présent si la loi de distribution, admise pour la couche inférieure, existe aussi à l'altitude h, et si ce n'est pas toujours le cas, dans quelles conditions il en sera ainsi. Nous devons toutefois commencer par bien définir ce que nous entendons par suivre la même loi de distribution. A cet effet nous posons que, si v est la vitesse réelle d'une particule, u la racine carrée de la moyenne des carrés des vitesses, et $x = \frac{v}{u}$, le nombre des particules dont la valeur de x est comprise entre x et $x + dx$ est partout représenté par $\delta\,F\;(x)dx$. Si u est partout le

même, cette condition s'exprime encore en disant que le nombre des particules, dont la vitesse est comprise entre v et $v + dv$, est partout représenté par $\delta f(v)\, dv$.

Nous avons trouvé que le nombre des molécules, dont la vitesse initiale est v, et qui sont comprises entre les hauteurs h et $h + dh$, est $\frac{3\,\mu\, gdh}{v^3} \sqrt{(v^2 - 2\,gh)}$, si μ est le nombre total des particules dont v est la vitesse initiale. Le nombre de celles dont la vitesse initiale était comprise entre v et $v + dv$ était exprimé par $Bv^4\, \Phi(v)\, dv$; entre les couches h et $h + dh$ il y en avait donc: $3\; Bgdh\; v \sqrt{(v^2 - 2\,gh)}\, \Phi(v)\, dv$, ce qui devient, pour la couche inférieure, $3\; Bgdh\, v^2\, \Phi(v)\, dv$.

Quand elles traversent la couche entre les hauteurs h et $h + dh$, toutes ces molécules ont la vitesse $\sqrt{(v^2 - 2\,gh)}$; afin qu'il y règne donc là la même température et qu'il y existe la même loi de distribution, le nombre de ces particules doit être égal à

$$3\; Bgdh\, \frac{\delta}{\delta_0}\, (v^2 - 2\,gh)\, \Phi\left(\sqrt{(v^2 - 2\,gh)}\right) d\sqrt{(v^2 - 2\,gh)}.$$

Nous obtenons ainsi l'équation:

$$\delta_0\, v\, \Phi(v) \sqrt{(v^2 - 2\,gh)}\, dv = \delta\, (v^2 - 2\,gh)\, \Phi\left(\sqrt{(v^2 - 2\,gh)}\right) d\sqrt{(v^2 - 2\,gh)},$$

ou bien, après simplification,

$$\delta_0\, \Phi(v) = \delta\, \Phi\left(\sqrt{(v^2 - 2\,gh)}\right).$$

En vertu de (12) cette équation se transforme en

$$\Phi(v) = \Phi\left(\sqrt{(v^2 - 2\,gh)}\right) e^{-\frac{3gh}{u^2}},$$

et cette équation doit subsister pour toutes les valeurs de v et h. Pour $v = \sqrt{2\,gh}$ elle donne

$$\Phi(v) = \Phi(0)\, e^{-\frac{3\,v^2}{2u^2}}, \tag{14}$$

c. à. d. que *la loi de distribution de* MAXWELL *est la seule qui puisse être la même partout, lorsque règne partout la même température.*

Nous avons repris la même question en faisant abstraction de la constance de la température, et nous avons trouvé (l'espace nous manque pour reproduire ici le raisonnement qui nous a conduit à ce resultat) qu' en dehors de la loi de MAXWELL et de l'egalité de toutes les vitesses,

il peut y avoir encore une loi de distribution exprimée par la formule suivante où b est une constante positive:

$$\nu = N\frac{b+3}{b+2}\left(\frac{b}{3}\right)^{\frac{b+2}{2}}\frac{\Gamma\,(b+2)}{\Gamma^2\left(\frac{b+2}{2}\right)}\frac{u^{b+2}v^2\,dv}{(v^2+{}^1/_3\,bu^2)^{\frac{b+5}{2}}}. \tag{15}$$

Dans ce cas on aurait

$$3\,gdh = bu\,du \tag{16}$$

et

$$u^2 - u_0{}^2 = {}^3/_2 bgh,\quad \delta = \delta_0\left(\frac{u_0}{u}\right)^{b+2} \tag{17}$$

La température serait donc croissante avec la hauteur. Il est bien probable que la considération du mécanisme du choc démontrerait bien vite que cette loi de distribution ne pourrait se conserver, mais tant qu'on n'admet au sujet de ces chocs rien de plus que ce que nous avons admis elle doit être regardée comme possible.

De l'autre côté on peut admettre, en maintenant l'hypothèse de la température constante, que la loi de distribution se modifie continûment avec la densité. On trouverait que, même en admettant la possibilité de cette modification continue, la loi de MAXWELL est la seule possible.

Il est facile d'étendre ces considérations à des mélanges gazeux, où l'on trouve que la loi de MAXWELL doit être vérifiée pour chacun des composants du mélange, si l'on veut que la température soit indépendante de la pesanteur. Abstraction faite de la constance de la température, les lois de distribution (15) aussi seraient possibles, mais il résulte alors de (16) que la valeur de b ne serait pas la même pour les divers constituants, mais serait inversement proportionnelle à la moyenne des carrés des vitesses. En admettant la loi d'AVOGADRO, on trouverait que la valeur de b serait proportionnelle au poids moléculaire.

Pour finir nous ferons observer que toute masse gazeuse limitée peut être considérée comme une partie d'une atmosphère, comme celle que nous venons de considérer, qui pourrait être reconstituée complètement et sans ambiguité par extension de cette partie dans toutes les directions; en outre la pesanteur pourrait être remplacée par toute autre force extérieure, agissant sur toutes les molécules dans la même direction et avec la même intensité.

UNE FORMULE EMPIRIQUE POUR LES ISOTHERMES

PAR

J. E. VERSCHAFFELT.

---

1. Il y a quelque temps [1]) j'ai fait remarquer que l'on peut trouver une valeur de b telle que, si l'on représente graphiquement l'isotherme critique en portant les pressions p en ordonnées et les valeurs de l'expression $x = \frac{1}{v-b}$ en abscisses, cette isotherme prend la forme d'une parabole de degré impair, avec le point critique comme centre de symétrie [2]). Dans le même ordre d'idées je me suis demandé s'il n'y aurait pas moyen de transformer, d'une façon analogue, une isotherme quelconque en une parabole, oblique maintenant, et de la représenter par conséquent par la formule:

$$p = p_1 + m(x - x_1) + a(x - x_1)^n \; {}^{3})$$

L'examen que j'ai entrepris dans ce but au moyen des données de M. Amagat pour l'anhydride carbonique m'a prouvé que réellement une pareille représentation est possible; pour b on doit prendre à toute

---

[1]) Voir *Versl. d. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam*, 11 avril 1900, p. 653; *Comm. Phys. Lab. Leiden*, n°. 55.

[2]) Dans ces circonstances on aurait $p = \infty$ pour $x = \infty$, donc pour $v = b$; b serait ainsi le volume limite, et l'abscisse x l'inverse du covolume.

[3]) Pour l'isotherme critique j'ai trouvé il est vrai que n n'était pas un nombre impair comme je m'y attendais, mais avait à peu près la valeur 4; de sorte que j'avais besoin de deux formules pour représenter l'isotherme, l'une pour $v > v_c$, l'autre pour $v < v_c$. On aura donc certainement besoin de deux formules aussi pour représenter une isotherme quelconque.

température la même valeur qu'à la température critique [1]), notamment 0,00045 en unités normales. Les observations sont bien rendues par les deux formules:

$$p = p_1 + \mu\left(\frac{v_1 - b}{v - b} - 1\right) + \alpha\left(\frac{v_1 - b}{v - b} - 1\right)^n, \text{ pour } v < v_1$$

et

$$p = p_1 - \mu\left(\frac{v_1 - b}{v - b} - 1\right) - \alpha\left(\frac{v_1 - b}{v - b} - 1\right)^n, \text{ pour } v > v_1$$

2. Pour les constantes de ces formules j'ai trouvé les valeurs suivantes: [2])

$t=$	v	p	μ	α	n
31°,1 (critique)	0,00424	73,6 atm.	0	73,6	4
50°	450	103	32,8	70,2	3,65
70°	480	130	67,4	62,6	3,47
100°	524	162,7	110,8	51,9	3,33
198°	703	211	189	22	3,16

Le bon accord des formules avec les observations est prouvé par le tableau suivant, se rapportant à 100°:

v	p (observé)	p (calculé)	Différence.
0,02413	50 atm.	49,9 atm.	+ 0,1 atm.
1491	75	75,0	0
1030	100	100,0	0
0758	125	124,9	+ 0,1
585	150	150,0	0

[1]) Pour une température quelconque, la détermination de b n'était pas aussi aisée qu' à la température critique. Là il suffisait de chercher sur l'isotherme critique le volume v' correspondant à la pression $2p_c$ et de tirer b de l'équation $\frac{1}{v'-b} = \frac{2}{v_c - b}$. Pour toute autre température j'ai dû chercher pour quelle valeur de b l'isotherme, représentée dans le diagramme (x, p), se rapprochait le mieux de la forme désirée.

[2]) La détermination de ces constantes est une opération assez laborieuse, je l'ai effectuée tantôt par tâtonnements, tantôt par des tracés graphiques, ou bien encore par approximations successives.

v	p (observé)	p (calculé)	Différence.
4754	175 atm.	175,0 atm.	0
4073	200	199,4	+ 0,6
3342	250	247,8	+ 2,8
2967	300	299,2	+ 0,8
2596	400	402,3	— 2,3
2401	500	503,1	— 3,1
2276	600	601,6	— 1,6
2111	800	794,6	+ 5,4
1999	1000	996,7	+ 3,3

Bien que les différences entre les valeurs observées et calculées de p atteignent parfois un petit nombre d'atmosphères [1]), il me semble pourtant que nous avons le droit de nous demander si elles ne doivent pas être attribuées, en grande partie au moins, à des erreurs d'expérimentation — ou à l'exactitude encore insuffisante des valeurs attribuées aux constantes. Les formules données seraient ainsi capables de représenter les observations, avec des écarts moindres que les erreurs d'expérience, *jusqu'aux plus hautes pressions* [2]).

[1]) Pour les autres températures l'accord est tout aussi bon.

[2]) Les formules que j'ai données auparavant pour l'isotherme critique, bien que convenant aussi très bien jusqu' à une pression de 800 atm., donnaient cependant des écarts considérables — allant jusqu' à 55 atm. — à des pressions plus élevées encore. Quelque téméraire que mon opinion puisse paraître, je crois pourtant que ces grands écarts aussi doivent, pour une grande partie, être attribués à l'inexactitude des données. En déterminant en effet de 100 atm. en 100 atm. la valeur moyenne de $-\frac{dv}{dp}$, on trouve:

p	$-\frac{dv}{dp}$ (observé).	$-\frac{dv}{dp}$ (calculé).
300		
	89.10^{-8}	85.10^{-8}
400		
	64	60
500		
	47	48
600		
	40	38
700		
	32	33
800		
	33	28
900		
	30	25
1000		

3. J'ai voulu voir aussi s'il y avait moyen de représenter, par ces mêmes formules, des isothermes relatives à des températures inférieures à la température critique. Pour la détermination des constantes, il était alors nécessaire de trouver par extrapolation quelques points de la portion instable. Comme cette extrapolation n'est possible, avec quelque certitude, que jusqu'à quelques degrés au-dessous de la température critique, je n'ai fait les calculs que pour l'isotherme de 20°. J'ai trouvé:

t	v_1	p_1	μ	α	n
20°	0,00411	54 atm.	—22,7	76,7	4

Bien que les constantes soient ici moins certaines qu'aux températures plus élevées, le tableau suivant prouve qu'ici encore l'accord entre les valeurs observées et calculées de la pression est satisfaisant.

v	p (observé)	p (calculé)	Différence.
0,02386	35 atm.	34,4 atm.	+ 0,6 atm.
1974	40	39,2	+ 0,8
1640	45	44,4	+ 0,6
1360	50	49,7	+ 0,3
1095	55	55,0	0
02600	56	57,0	— 1
2533	60	62,2	— 2,2
2400	75	79,9	— 4,9
2285	100	106,8	— 6,8
2228	125	127,5	— 2,5
2095	200	200,4	— 0,4
1995	300	293,9	+ 6,1
1876	500	485,2	+ 14,8
1799	700	683,4	+ 16,6
1716	1000	995,1	+ 4,9

Jusqu'à 800 atm. le $-\frac{dv}{dp}$ observé diminue, comme on voit, régulièrement, pour rester tout à coup sensiblement constant jusqu' à 1000 atm. La marche de $-\frac{dv}{dp}$, comme elle résulte de mes formules (3e colonne), me semble beaucoup plus probable. (Voir aussi à ce propos: H. KAMERLINGH ONNES, *Versl. d. Kon. Akad. v. Wet. Amst.*, 29 juin 1901, p.; *Comm. Phys. Lab. Leiden*, n°. 71, p. 12).

4. Pour $v = \infty$, la formule relative à $v > v_1$ doit donner $p = 0$, d'où résulte que l'on doit avoir $p_1 = \mu + \alpha$. Cette relation entre les constantes est exactement vérifiée pour les valeurs admises. Cette circonstance ne prouve toutefois pas en faveur de ces valeurs, mais est tout simplement une conséquence nécessaire du procédé qui m'a conduit à leur détermination. Mais dans la détermination des valeurs des constantes je n'ai pas fait usage de cette autre condition que, pour des volumes excessivement grands, l'isotherme doit se reduire à $pv = RT$; d'où résulte la relation:

$$\mu + n\alpha = \frac{RT}{v_1 - b}$$

où $R = 0{,}00368$ pour les unités employées.

Nous servant de cette relation pour déduire des constantes la valeur de R, nous trouvons:

$t =$	20°	31,°1	50°	70°	100°	198°
$R =$	0,00355	0,00367	0,00362	0,00360	0,00364	0,00361.

La valeur de R déduite des constantes critiques se rapproche le plus de la valeur théorique, ce qui n'est guère étonnant puisque les valeurs de ces constantes sont les moins sujettes à caution. Et il est également naturel que l'isotherme 20°, dont les constantes sont les moins certaines par suite de l'incertitude des extrapolations, donne le plus grand écart. Les constantes pour 100°, que j'ai mis un soin tout spécial à déterminer, donnent pour R un écart moindre que pour les autres températures; je ne crois donc pas trop prétendre en disant qu'un choix plus judicieux des valeurs des constantes rendrait meilleur encore l'accord entre l'observation et le calcul [1]).

[1]) Il n'est peut être pas sans intérêt de faire remarquer que les valeurs de R sont toutes inférieures à la valeur théorique; il semble donc qu'il y ait une raison pour cela, raison qui, si elle était connue, apprendrait probablement dans quel sens les constantes doivent être corrigées. Cette raison je n'ai malheureusement pas encore pu la découvrir. Remarquons toutefois que, par la forme même que je donne à l'isotherme, l'accord est parfait au voisinage du point p_1, v_1; cela veut dire qu'une erreur d'expérience sur ces grandeurs influe nécessairement sur l'allure de la courbe tout entière et peut ainsi se traduire en définitive par une erreur sur R. Par suite de cette inexactitude de R, mes équations ne rendent pas exactement les propriétés des gaz aux grands volumes.

5. J'ai cherché à mettre en formule la variation des cinq constantes v_1, p_1, μ, α et n avec la température, afin d'arriver ainsi à une équation d'état représentant tout le réseau des isothermes. J'ai échoué dans ces tentatives. Il semble que, à mesure que la température s'élève, n tende vers la limite 3, de sorte qu'une formule exprimant la variation de n avec t devrait contenir cette condition.

A propos de la valeur a on peut remarquer qu'elle doit tendre vers zéro à mesure que la température s'élève, puisque, à des températures très élevées, les isothermes ont à peu près pour équation $p(v-b)=RT$ et deviennent presque des droites dans notre représentation. Quant à la valeur de v_1, il me paraît probable qu'elle tende vers b à mesure que la température se rapproche du zéro absolu, et la variation de v_1 avec la température s'accorde assez bien avec cette prévision.

6. Il est difficile à dire si les formules proposées sont simplement empiriques ou jusqu' à un certain point l'expression de particularités réelles dans l'allure des isothermes. J'y suis arrivé en développant l'idée, que j'ai depuis longtemps, que l'isotherme critique n'est pas une courbe du troisième degré, pas même au voisinage immédiat du point critique, où l'on aurait non seulement $\frac{dp}{dv}=0$ et $\frac{d^2p}{dv^2}=0$, mais même $\frac{d^3p}{dv^3}=0$ parce que n est plus grand que 3. Aucune considération théorique ne semble cependant justifier cette opinion.

Mais, même quand on ne leur donne pas plus d'importance qu'elles n'en ont en ce moment, je crois que comme formules empiriques elles présentent, sur beaucoup des formes déjà proposées, l'avantage de bien représenter les observations avec un petit nombre de constantes; les calculs nécessaires pour trouver la pression correspondant à un volume donné sont d'ailleurs très simples, et s'effectuent rapidement.

7 Il ne serait pas raisonnable de les comparer aux séries que M. KAMERLINGH ONNES a récemment publiées [1]); alors que dans une fonction *déterminée* de v le choix des constantes influe sur l'allure de l'isotherme toute entière, un développement en *série* peut, même avec

---

[1]) *Versl. d. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam*, 29 juin 1901; *Comm. Phys. Lab. Leiden*, n°.

un petit nombre de termes, bien représenter les observations aux basses pressions, pendant que l'accord aux pressions élevées est d'autant meilleur que le nombre des termes est plus grand. A un point de vue purement empirique un développement en série l'emporte donc nécessairement sur toute équation d'état sous forme de fonction bien définie.

On pourrait d'ailleurs se proposer de développer en série la fonction que je propose, suivant les puissances croissantes de $\frac{1}{v}$; un tel développement ne peut toutefois s'accorder avec celui de M. KAMERLINGH ONNES que dans les tous premiers termes, puisque M. KAMERLINGH ONNES ne fait pas intervenir toutes les puissances de $\frac{1}{v}$; son développement contient toutefois par là beaucoup moins de termes qu'il n'en faudrait considérer en développant ma formule; ce dernier développement ne serait d'ailleurs valable qu'entre certaines limites, par suite de la discontinuité au point v_1, p_1.

8. J'ai examiné encore si les formules que je viens de proposer se prêtent bien au calcul de l'énergie libre ψ, si importante dans la théorie des mélanges; sauf dans le cas où l'exposant n est entier, comme à la température critique et à 20°, les calculs nécessaires pour arriver à la valeur de $-\int p\,dv$ sont assez laborieux et ne peuvent se faire que par développement en séries, qui peuvent d'ailleurs être rendues rapidement convergentes. Il est vrai que toute autre formule représentant convenablement les isothermes ne se prête pas mieux à ces calculs, pour lesquels les séries de M. KAMERLINGH ONNES me semblent seules appropriées.

Dordrecht.

LE MAGA ET LES MAGES

PAR

C. P. TIELE.

C'est un peu comme Saül parmi les prophètes que je figure parmi ceux qui ont collaboré à ce volume des Archives. Cependant mon sujet n'est pas trop étranger aux sciences exactes et naturelles. Du moins, qu'il y ait des rapports entre la physique et la magie, personne ne le niera. Un physicien a appelé la magie la caricature de la physique (*das Zerrbild der Physik*). Mieux vaudrait peut-être dire que la physique est sortie de la magie, comme l'astronomie de l'astrologie et la chimie de l'alchimie. Car, quoique mêlée à la religion, qui tantôt se l'assimile, tantôt la condamne et la persécute, elle n'est ni un élément nécessaire de la religion, ni, comme on le prétend, la forme primitive sous laquelle celle-ci s'est manifestée. La magie est la physique expérimentale de l'enfance du monde et des peuples non-civilisés, comme l'animisme en est la philosophie. Les rapports qui existent entre elle et la religion, ou plutôt le culte, ne diffèrent pas de ceux qu'il y a entre la science et la religion à une époque et dans un milieu plus civilisés. Je ne vais pas développer ces idées dans les quelques pages dont je dispose ici. Pour discuter, je ne dis pas pour résoudre, un problème aussi vaste et aussi compliqué, il me faudrait un volume entier et un temps moins limité. Si je l'effleure ici, ce n'est que pour justifier tant-soit peu mon sujet.

Je me bornerai donc à présenter quelques observations, ou plutôt une hypothèse sur la signification du mot *maga*, dont je crois que le nom des Mages dérive, ou du moins avec lequel il est intimement lié.

Le *magu* (nomin. *maguś*) — c'est la forme que revêt le mot en ancien Persan, le Grec *μάγος* — comme le *magava*, plusieurs fois nommé dans

les Gâthas de l'Avesta, ne saurait être autre chose que celui qui possède le *maga* (subst. neutre). Toutefois, la signification des deux mots est différente. Les *magavans*, dans lesquels Haug a voulu voir les mages, sont plutôt les riches et puissants seigneurs, dont les chantres-prophètes, après avoir entonné leurs hymnes devant le feu sacré, attendaient leurs récompenses, tout comme le *maghávan* védique est celui qui offre le sacrifice et paye le sacrificateur. Or la première signification du védique et du sanscrit *maghá* est „richesse, abondance", et puis „don, présent", et, quoique le mot *maga* au sens propre ne se trouve pas dans les écrits avestiques, le mot *maghavan-magavan* que les deux peuples ont en commun, prouve que cette signification primitive n'était pas tout-à-fait perdue en Iranien. *Maguś* au contraire est le nom des membres d'une ancienne tribu sacerdotale médique. Plus tard, quand cette tribu, du moins en partie, se fut ralliée au Mazdéisme zoroastrien, on appelait ainsi en Médie et en Perse les prêtres de la nouvelle foi, qui dans les autres provinces de l'Irân comme dans l'Avesta s'appelaient *atharvans*, prêtres du feu. A la fin, certainement du temps de Strabon et probablement déjà sous les Achémenides, pour les Iraniens occidentaux *magu* et *atharvan* sont devenus synonymes.

Il est évident que, si le *maguś* est comme le *magavan* le possesseur du *maga*, ce dernier mot n'a pas ici (comme c'est le cas du *magavan*) la signification de „biens terrestres, richesses" et doit être pris au sens figuré. Aussi c'est dans ce sens qu'on s'en sert dans les Gâthas de l'Avesta. Examinons les passages où on le rencontre. Malheureusement ils sont pleins de difficultés. Toutefois, ce qui est absolument certain, c'est que le mot *maga* y est employé dans deux sens, l'un favorable, l'autre défavorable, conservés tous deux dans la tradition, puisque le traducteur ou glossateur pehlvi rend *magîh* tantôt par bonté pure (*avêzak śapîrîh*), tantôt par méchanceté pure (*avêzak sarîtârîh*). Il n'a pas compris le mot *magîh-maga*, car *maga* ne saurait signifier ce qui est pur ou sans mélange, mais en quoi il a raison c'est qu'il y a deux *maga's*, l'un bon, l'autre mauvais.

Maga a une signification favorable *Ys.* 29, 11; 46, 14; 51, 11 et 16, défavorable *Ys.* 48, 10, (où il faut lire *magahya* avec les meilleurs *MSS.*, la traduction pehlvie et Geldner) et 53, 7.

29, 11 . . . . aṭ mâ mašâ (*mãm aśá*, de Harlez)
yûžĕm mazdâ frâkhšnĕnê mazôi magâi â paiti-zânatâ.

Admettant la conjecture de de Harlez que je préfère à celle de Bartholomae (*mâ amašâ*) et qu'exigent les pluriels *yûžĕm* et *paiti-zânatâ* je traduis:

„Or, vous Aša et Mazdâ! faites moi renaître [1]) au parfait et grand Maga."

46,14. Zarathuštrâ kastê ašavâ urvathô
mazôi magâi? Ké vâ fĕrasrûidhyâi vaštî?

„Zarathustra, qui est votre pieux ami dans le grand *maga*? ou qui désire le (faire) propager?" L'ami est le chantre-roi Vîštâspa.

51,11. Le poëte parle du juste (*ĕrĕšvô*) qui est instruit (un sage) dans le *maga* de Vohumanô.

16. tãm kavâ vîštâspô magahyâ khšathrâ nãsaṭ
vaṅhéuš padĕbîš manaṅhô yam cistîm ašâ maṅtâ
spĕñtô mazdâ° ahurô athâ né sazdyâi ušta.

„Ce savoir (ou cette sagesse) que le chantre Vîštâspa conquit par la „royauté" (ou la suprématie) du *maga* et qu'il avait chanté [2]) avec piété dans des vers de Vohumanô, puisse le saint Mazda Ahura nous l'enseigner aussi pour notre salut."

Nous avons donc le *mazaṭ maga*, le grand Maga, qui certainement est le même que le *maga* de Vohumanô, et la suprématie ou la royauté de ce *maga*, qui donne la sagesse et l'inspiration au chantre pieux.

Au contraire dans les deux autres passages cités c'est d'un autre *maga* qu'il est question.

48,10. Le poëte demande, quand on rejettera la souillure de ce *maga* (*mûthrĕm ahyâ magahyâ*) qui est la puissance fatale (*yâ añgrayâ*) des Karapans (les ennemis de la foi, les sorciers) et la sagesse des mauvais rois des pays, et par lequel ils *urûpayéiñti* [3]).

---

[1]) *Paita-zânatâ*. de *zan* + *paiti* = Skr. *jan* + *prati*, qui signifie renaître, faire renaître. Tous les traducteurs le dérivent de *zan* = *jnâ*, „savoir", *zan* + *paiti*: reconnaitre. Je ne crois pas que cela donne ici un sens tolérable. *Frâkhšnĕné* peut être un adverbe: „parfaitement".

[2]) *Mantâ* signifie proprement „concipié", le hollandais „uitgedacht".

[3]) Ce mot est obscur. Darmesteter le met en rapport avec le persan *rubûdan*, „mettre au pillage", mais il le traduit selon la tradition „désole le monde".

53,7 est intraduisible. Ce qui est certain c'est que le *maga,* dont la récompense (*miždĕm*) on le dernier mot (*apĕmĕm vacô*) est *vayô!* (ce qui signifie ici un cri de douleur, en Persan moderne *vâi*; le glossateur parle de la douleur de l'enfer) — que ce *maga,* dis-je, est un *maga* pervers, une sorcellerie ou incantation inspirée par un esprit mauvais (*mainyuš drĕgvatô*).

Il s'agit donc ici, contrairement au *maga* de Vohumanô, de la magie noire, de la puissance mystérieuse des démons. Et ainsi on peut dire que *maga* a dans les Gâthas sa signification primitive de „don, possession", et de là celle de „puissance", mais dans un sens figuré, spirituel, mystique; en d'autres termes un don surnaturel, surhumain, soit divin, soit diabolique, et qui confère à celui qui le possède une puissance bienfaisante ou fatale.

Je ne crois pas qu'on ait le droit de traduire le mot, comme le font Geldner et Bartholomae, par „alliance" (*Bund*), quoiqu'il se puisse bien qu'il ait aussi été en usage pour désigner la caste sacerdotale dont cette puissance mystérieuse fut l'apanage.

Leiden, Septembre 1901.

WEITERE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DAS SPECTROSKOPISCHE DOPPELSTERNSYSTEM MIZAR

VON

H. C. VOGEL.

Am 2. Mai dieses Jahres habe ich der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin eine Abhandlung vorgelegt, in welcher aus den Messungen der sich zeitweise verdoppelnden Linien im Spectrum des Hauptsterns des bekannten Doppelsterns ζ Ursae majoris (Mizar) unter der Voraussetzung, dass diese Erscheinung wohl nicht gut anders als durch einen periodischen Umlauf zweier Sterne mit nahezu gleichen Spectren gedeutet werden kann, vorläufige Bahnelemente dieser Sterne abgeleitet worden waren. Die bisherigen, aus Beobachtungen und Untersuchungen auf der Sternwarte des Harvard College Observatory gewonnenen Anschauungen über dieses schon längere Zeit bekannte spectroskopische Doppelsternsystem sind durch die zu Anfang dieses Jahres am Astrophysikalischen Observatorium zu Potsdam angestellten Beobachtungen wesentlich umgestaltet worden.

Die von mir ausgeführten Messungen bezogen sich auf 25 Spectrogramme, die zwischen März 24 und Mai 1 an 22 Abenden von Dr. Eberhard und Dr. Ludendorff mit einem neuen, von mir construirten Spectrographen, der in Verbindung mit dem Photographischen Refractor des Observatoriums von 33 cm. Objectivöffnung gebracht worden war, angefertigt worden sind. Bei den ausserordentlich günstigen Witterungsverhältnissen im vergangenen Frühjahr konnten bis zum 23. Juni noch weitere 30 Spectrogramme an ebensoviel Abenden von den

genannten Herren aufgenommen werden, deren Ausmessung ich vorgenommen habe. Die Resultate dieser Messungen, die ich mir im Folgenden mitzutheilen erlaube, geben eine schöne Bestätigung der früher erhaltenen, und damit haben die Beobachtungen über diesen interessanten Doppelstern einen gewissen Abschluss erlangt. Erst nach Verlauf grösserer Zeiträume werden genauere Werthe über die Periodendauer und über etwaige Veränderungen im Elementensystem erlangt werden können.

Datum 1901.	Mittl.Zt. Potsdam	Platten-Nr.	Relat. Beweg. Km.	B—R Km.	Datum 1901.	Mittl.Zt. Potsdam	Platten-Nr.	Rel. Beweg. Km.	B—R Km.
März 24	10^h 2^m	537	+ 111	+ 11	Mai 13	9^h 12^m	630	— 105::	— 10
" 26	10 17	542	+ 124	— 2	" 14	9 12	635	— 83::	— 10
" 27	8 16	546	+ 117:	— 7	" 16	9 16	637	— 45	— 9
" 28	10 47	549	+ 46	— 9	" 17	9 1	639	— 22	— 3
" 29	7 59	550	— 113:	— 35	" 18	9 3	640	— 15	— 12
März 30	8 58	554	— 158	— 10	Mai 20	9 7	642	+ 30	+ 2
April 2	8 28	556	— 93	+ 3	" 21	9 40	646	+ 54:	+ 12
" 5	8 57	559	— 25		" 22	10 14	651	+ 71	+ 13
" 5	11 37	561	— 24		" 24	9 56	654	+ 94	+ 3
" 5	14 40	563	— 31	+ 9	" 28	9 24	656	+ 88	— 14
April 5	16 35	565	— 25		Mai 29	9 52	659	— 21	— 1
" 9	8 49	570	+ 33	+ 5	" 31	9 22	660	— 138	+ 8
" 11	9 42	573	+ 73::	+ 15	Juni 1	9 17	661	— 131	— 2
" 16	8 50	575	+ 128	0	" 5	9 7	663	— 45	0
" 17	8 50	577	+ 109	+ 7	" 6	9 4	666	— 25	+ 2
April 18	8 49	578	— 32	— 11	Juni 7	9 6	669	— 12	— 1
" 20	8 42	580	— 148	0	" 8	9 18	672	0	— 4
" 21	8 57	586	— 138	— 9	" 9	9 10	674	+ 13	— 7
" 22	8 45	589	— 111	— 3	" 11	9 13	677	+ 50	0
" 23	8 42	594	— 87	— 1	" 13	9 46	680	+ 96::	+ 13
April 24	9 9	597	— 61:	+ 3	Juni 18	9 23	682	+ 49	— 6
" 26	9 46	600	— 30	— 2	" 19	10 52	684	— 92	— 2
" 27	9 49	602	— 15	— 4	" 20	9 18	685	— 148	0
" 30	10 27	604	+ 35	0	" 21	10 12	687	— 137	+ 2
Mai 1	11 48	605	+ 63	+ 11	" 23	9 39	689	— 92	+ 3
Mai 2	9 37	609	+ 72	+ 6					
" 3	9 27	612	+ 89:	+ 6					
" 5	9 31	615	+ 118	+ 3					
" 8	9 7	624	+ 56:	0					
" 12	9 42	627	— 122	— 5					

Anmerk. Die in Columne 2 befindlichen Beobachtungszeiten gelten für die Mitte der Zeit der Aufnahmen. In der früheren Publication über die ersten 25 Beobachtungen war die Zeit zu Beginn der Aufnahmen angegeben worden. Einige der in Columne 4 gegebenen Werthe sind gegen die früheren Angaben durch wiederholtes Nachmessen etwas verändert worden. Die Vorzeichen wurden, unter ursprünglich willkürlicher Annahme, zur klareren Vorstellung des Verlaufs der Curve beigefügt.

Im Allgemeinen sei über die Aufnahmen bemerkt, dass es recht schwierig gewesen ist, die richtige Expositionszeit einzuhalten, und dass nur bei besonders vorsichtiger Entwickelung schöne, zur Messung geeignete Platten erhalten werden konnten. Die mit Ausnahme der Wasserstofflinien äusserst zarten Linien im Spectrum werden bei kräftiger Entwickelung leicht überdeckt. Am stärksten ist die Magnesiumlinie λ 4481.

Wenn die Linien doppelt erscheinen, projiciren sie sich auf dem hellen Spectralgrund des Spectrums des anderen Sterns und werden dadurch meist so schwach, dass die Messungen grosse Schwierigkeiten bereiten. Ausser bei den Magnesiumlinien ist es nur noch in einzelnen Fällen bei einigen Eisenlinien gelungen, Messungen der Linienabstände auszuführen.

Fallen die Spectra nahezu zusammen, so treten die Linien deutlicher hervor, sind aber immer etwas verwaschen und bei der Messung sehr schwer aufzufassen. Derartige Aufnahmen sind zur Bestimmung der Bewegung des Systems in der Gesichtslinie am geeignetsten; die zu erlangende Messungsgenauigkeit ist jedoch im Vergleich mit Messungen an Platten von den Spectren anderer Sterne, die mit dem vorzüglichen Apparate aufgenommen worden waren, wenig befriedigend. Ich kann hier nur die in meiner ersten Publication über Mizar über diesen Punkt gemachte Bemerkung wiederholen: „es mag das darin begründet sein, dass bei der nicht vollkommenen Deckung der Spectra die Componenten verschiedener Linienpaare nicht dieselben Intensitätsunterschiede besassen, dass also bei einer der einfach erscheinenden Linien die mehr nach Roth gelegene Componente die stärkere, bei einer anderen Linie die mehr nach Violett gelegene Componente die stärkere war und dadurch eine verschiedene Auffassung der Linienmitte verursacht wird."

Für die Bewegung des Systems in der Secunde relativ zur Sonne erhielt ich folgende Werthe aus meinen Messungen.

Datum 1901.	Nr. der Platte.	Bew. rel. zu ⊙.	Datum 1901.	Nr. der Platte.	Bew. rel. zu ⊙.
April 5	561	— 15,5 Km.	April 27	602	— 12,7 Km.
„ 5	565	— 17,2	Mai 17	639	— 11,7
„ 16	575	— 15,9	„ 18	640	— 11,5
„ 17	577	— 13,0	„ 29	659	— 15,3
„ 18	578	— 17,9	Juni 5	663	— 12,7
„ 20	580	— 19,6	„ 6	666	— 12,6
„ 21	586	— 14,7	„ 7	669	— 11,6
„ 23	594	— 15,1	„ 8	672	— 10,3
„ 26	600	— 16,1	„ 9	674	— 11,4
				Mittel	— 14,2 Km.

Ueber die Verschiedenheit des Aussehens der Componenten der Magnesiumlinie auf verschiedenen Aufnahmen habe ich auch schon in dem ersten Berichte über die Beobachtungen von Mizar gesprochen. Die weiteren Beobachtungen haben keine Entscheidung darüber bringen können, dass die Veränderungen mit der Periode in Zusammenhang ständen.

Selten sind die Componenten der Mg-Linie in Bezug auf Intensität und Breite gleich, gewöhnlich ist die brechbarere der Componenten die breitere; nach einer Deckung der Spectra hat mit Bestimmtheit kein Wechsel im Aussehen nachgewiesen werden können. Unter den neueren Beobachtungen sind einige, bei denen beide Componenten wieder doppelt sind. Die Linien der zwei Linienpaare sind dann sehr scharf und schmal. Die Ungleichheiten als zufällige Veränderungen im Korn der photographischen Schicht anzusehen, scheint wohl ausgeschlossen, da die Ungleichheiten im Aussehen der Mg-Linien sich auch zuweilen in demselben Sinne bei einigen Eisenlinien zeigen, freilich, wegen der Schwäche derselben, nur mit geringer Sicherheit. Es scheint mir aber die Annahme nicht ausgeschlossen, dass bei den stark variirenden Abständen der beiden Körper bei ihrer Bewegung um einander (16 bis 51 Millionen Kilom.) gegenseitige Störungen in den Atmosphaeren der Weltkörper entstehen, die zeitweilig Umkehrungserscheinungen oder Verbreiterungen zur Folge haben.

Im Specielleren erwähne ich über die in Columne 4 der obigen Zu-

sammenstellung gegebenen Messungsresultate, dass sie meist auf 10 bis 12 Distanzmessungen der Mg-Linien, und zwar 5 bis 6 bei mittelstarker und ebensoviel bei starker Vergrösserung ausgeführt, beruhen. In 10 Fällen sind noch Messungen an Fe-Linien ausgeführt worden, und dann ist das Mittel aus sämmtlichen Messungen, selbstverständlich nach vorheriger Berechnung des der Linienverschiebung in den verschiedenen Theilen des Spectrums entsprechenden Betrags in Kilometern, in den seltensten Fällen mit Einführung von Gewichten, angesetzt worden.

Es mag auf den ersten Anblick etwas befremden, dass die in Columne 4 gegebenen Werthe nur auf Kilometer abgerundet angeführt worden sind, da infolge der grossen Genauigkeit, die man in neuester Zeit bei spectrographischen Beobachtungen erhalten kann, Angaben auf 0,1 Km. berechtigt erscheinen. Aber aus dem Vorstehenden geht zur Genüge hervor, dass die Messungen schwierig sind und ein derartiger Genauigkeitsgrad sich daher nicht erreichen lässt. Ich habe aus der Uebereinstimmung der einzelnen Beobachtungen unter einander die Sicherheit der Endwerthe auf $\pm$ 5 Km. geschätzt und glaube nach der Darstellung der Beobachtungen durch Rechnung, damit das Richtige getroffen zu haben.

Die Periode ergiebt sich aus sämmtlichen Beobachtungen 0,1 Tag kleiner, als nach den ersten Beobachtungen angenommen worden war. Sie wird wahrscheinlich zwischen $20^{\mathrm{d}}.5$ und $20^{\mathrm{d}}.6$ gelegen sein, und unter dieser Annahme und der Voraussetzung, dass die auf dem Astrophysikalischen Observatorium zu Potsdam 1889 Mai 25,49 und 1890 Juli 9,45 erhaltenen Spectrogramme von Mizar [1]), auf denen die Mg-Linie λ 4481 scharf erscheint und noch mehrere schmale Linien zu erkennen sind, nicht weit von der Zeit der Deckung der Spectra erhalten wurden, lässt sich ein Anschluss an die früheren Beobachtungen machen. Die 9 Beobachtungen aus den Jahren 1889 und 1890 stimmen unter sich und im Anschluss an die aus der Curve sich ergebende Zeit der Deckung der Spectra 1901 April 7,7 mit der Periode $20^{\mathrm{d}}.55$ gut überein, können jedoch zu einer Verbesserung der Periodendauer keine Verwendung finden.

Mit Benutzung der sämmtlichen oben mitgetheilten Beobachtungen und unter Annahme der Periode $20^{\mathrm{d}}.5$ ist von Neuem eine Curve gezeichnet worden, die sich den Beobachtungen am besten anschliesst.

---

[1]) *Publ. des Astrophys. Obs.* Bd. VII I. Theil p. 144.

Aus derselben ergiebt sich $A = 128$ Km., $B = 149$ Km. und nach der Methode von LEHMANN-FILHÉS nachstehendes, von Herrn Dr. EBERHARD berechnetes Elementensystem, das nur wenig von dem früher abgeleiteten abweicht.

$$
\begin{aligned}
To &= 1901 \text{ März } 28{,}82 \text{ m. Zt. Potsdam} \\
&\qquad\quad (\text{Relat. Bew. im Vis. Radius} = 0) \\
T &= 1901 \text{ März } 29{,}01 \\
\omega &= 98^\circ 22' \\
e &= 0{,}521 \\
\log \mu &= 9{,}4864 \\
\mu &= 17^\circ 561 \\
a \sin i &= 33 \text{ Millionen Kilometer} \\
m + m_1 &= \frac{3{,}5 \odot}{\sin^3 i}.
\end{aligned}
$$

Mit diesen Elementen sind für die Darstellung der Curve innerhalb einer Periode 38 Punkte berechnet worden. Aus den Abweichungen der beobachteten Werthe von den der Beobachtungszeit entsprechenden Curvenpuncten, die in Columne 5 der obigen Zusammenstellung der Beobachtungen gegeben sind, berechnet sich der w. F. einer Beobachtung zu $\pm$ 5,8 Km.

NOTICE BIOGRAPHIQUE D'IBN AL-HAITHAM

PAR

M. J. DE GOEJE.

Désirant contribuer ma parcelle au livre jubilaire, je me suis trouvé dans un grand embarras par la difficulté où j'étais de donner quelque chose qui n'y soit déplacée. J'ai tâché de m'en tirer en donnant une courte notice biographique d'un savant arabe, dont les œuvres, spécialement son livre d'optique ont joui en Occident encore plus qu'en Orient d'une grande renommée, je veux parler d'Ibn al-Haitham. Au 13e siècle Roger Bacon les étudiait et Vitello y puisait largement pour la composition de son livre de la perspective; deux siècles plus tard Risner publia une traduction latine de l'optique. „Cette publication, dit M. le Dr. E. Wiedemann (actuellement professeur à l'Université d'Erlangen) donna à l'étude de l'optique en Occident une nouvelle direction. Car ce livre réfutait l'ancienne théorie d'Euclide, d'après laquelle les rayons de lumière, partant de l'œil, tâtaient, pour ainsi dire, les objets" (*Annales* de Poggendorff 1876). Ibn al-Haitham était grand admirateur de Ptolemée dont il a continué, développé et corrigé les théories. Ses compatriotes l'appelaient le second Ptolemée. Il naquit à Basra en l'année 354 de l'hégire (965 de J. C.), et c'est là qu'il doit avoir acquis une grande réputation. Car le khalife fatimide al-Hâkim (386-411 = 996—1021), ayant appris qu' Ibn al-Haitham avait inventé un moyen pour mieux distribuer les eaux du Nil sur la Basse-Égypte, l'engagea à venir en Égypte pour mettre sa théorie en pratique, et mit à

sa disposition tout ce dont il croyait avoir besoin pour cette besogne. Ibn al-Haitham se mit en route et examina le cours entier du Nil jusqu' aux Cataractes. „Mais lorsqu'il eut vu tout ce que ses dévanciers avaient fait, et reconnu la sagesse des mesures qu'ils avaient prises, il se dit: il est impossible que ces gens n'aient pas fait les mêmes calculs que moi; assurément, si mes idées eussent été praticables, ils les eussent réalisées". Et il retourna au Caire pour avouer son mauvais succès au khalife. Celui-ci accepta généreusement ses excuses et le chargea même d'un emploi. Mais Ibn al-Haitham savait déjà à qui il avait affaire. Al-Hâkim était un des princes les plus extraordinaires que l'histoire connaît. Il était merveilleusement doué, mais était si convaincu de sa propre supériorité qu'il finit par se considérer comme une incarnation de la Divinité. On sait que les Druses du Liban le révèrent comme tel encore de nos jours. On ne savait jamais quelle fantaisie pourrait le prendre, et comme son pouvoir était illimité, il n'y avait personne dans son entourage qui vécût sans crainte. Ibn al-Haitham, dans le double espoir de sauver sa vie et d'être débarrassé de l'emploi qui le gênait dans ses études, résolut de contrefaire le fou, et il y réussit si bien qu'on l'enferma dans sa maison et mit ses biens sous séquestre. Il paraît toutefois qu'on lui laissa ses livres. Il passa ainsi ses jours — on ne connaît pas au juste le terminus a quo — jusqu'à ce qu'il croyait être sûr qu' al-Hâkim, qui disparut mystérieusement le 27 Shawwâl 411 (= 13 Février 1021), ne reviendrait pas. Dès lors il jeta le masque, regagna sa liberté et recouvra ses biens. Il est probable qu'il céda ces biens à la mosquée célèbre d'al-Azhar. Car il fixa sa demeure dans un petit édifice à côté de cette mosquée et y vécut pauvrement des 150 dénares qu'on lui payait annuellement pour trois copies de manuscrits qu'il faisait dans les intervalles de ses études. Ces copies étaient recherchées, car Ibn al-Haitham possédait une belle main. Il mourut en 430 = 1038 ou peu après. Dans la préface d'un livre écrit en 417 (il avait alors 63 ans), il donne un exposé de ce qui l'a conduit vers la science et des motifs qui lui ont fait consacrer toutes ses forces à la faire avancer (comp. Dr. T. J. de Boer, Geschichte der Philosophie im Islam, p. 134). Cet exposé est suivi d'un catalogue raisonné de ses œuvres. „Je désirai, dit-il, chercher la vérité et étudier la science, car j'avais acquis la conviction que l'homme ne saurait trouver au monde rien de plus excellent et rien qui le rapproche plus de Dieu que ces deux." Son premier motif à donner toutes ses facultés à la science était d'être utile à ceux

qui cherchent la vérité „durant ma vie et après ma mort''. Il prit pour devise les vers du célèbre vézir d'al-Moqtadir, Ali ibn Isa:

Maint décédé vit par sa science; mort est celui
  qui vit dans l'ignorance et l'erreur.
Tâchez donc d'acquérir la science, afin de gagner
  l'éternité; ne comptez pour rien la longévité de l'ignare.

Une des paroles qu'on cite de lui est: „L'homme est enclin de nature à s'éloigner de celui qui s'approche de lui et à s'approcher de celui qui s'éloigne de lui." Je suis sûr que le maître auquel ces feuilles sont dédiées ne souscrira pas à la première moitié de cette sentence.

BEMERKUNGEN UEBER DIE BESTIMMUNGEN DER UEBERFÜHRUNGSZAHLEN DER IONEN WÄHREND DER ELEKTROLYSE IHRER LÖSUNGEN, DAS VERHALTEN DER DIAPHRAGMEN BEI DERSELBEN

VON

W. HITTORF.

Die Ueberführungszahlen der Ionen, welche in neuerer Zeit von verschiedenen Forschern bestimmt wurden, weichen bei mehreren Elektrolyten von den von mir vor länger als 40 Jahren zuerst gefundenen viel stärker ab, als dass Ungenauigkeiten der quantitativen Analyse die Unterschiede bedingen könnten.

Daraus erwuchs mir die Pflicht, die Ursache hiervon festzustellen und den etwaigen begangenen Irrthum aufzusuchen. Durch Verhältnisse, deren Mittheilung nicht hier hingehört, konnte ich erst in der letzten Zeit dieser Arbeit mich unterziehen und beabsichtige einen Theil der Ergebnisse jetzt zu veröffentlichen.

1. Das einfache Princip, nach welchem die zur Bestimmung der Ueberführung dienenden Gefässe einzurichten sind, ist in meinen frühern Mitheilungen bestimmt hervorgehoben worden. Es muss nämlich die Theilungsstelle der Lösung nach der Elektrolyse trotz der Ueberführung *unverändert* in der Zusammensetzung geblieben sein und den Nachweis dieser Thatsache leicht gestatten. Man wird sich von derselben jedesmal vorher überzeugen, ehe man zur quantitativen Analyse eines Theiles der Lösung übergeht.

2. Bei denjenigen Salzen, deren Metall das Lösungsmittel nicht zerlegt und als Anode mit dem Anion des Elektrolyten sich zu derselben

Verbindung vereinigt, ist diese Forderung leicht zu erfüllen. Man wählt nämlich die Anode aus diesem Metall und stellt sie, da die Lösung bei der Elektrolyse sich hier concentrirt, in dem untern Theil des Gefässes auf, während die Kathode, an welcher Verdünnung eintritt, in dem obern sich befindet Die Theilung der Lösung an einem unverändert gebliebenen mittleren Querschnitt lässt sich dann, wie früher gezeigt, auf verschiedene Weise leicht bewirken.

3. Schwierigkeiten ergeben sich, wenn das Metall des Elektrolyten jene Bedingung nicht erfüllt, und die Entstehung anderer Elektrolyte an den Elektroden nicht vermieden werden kann. Solche Verhältnisse stellen sich in der Mehrzahl der Electrolyte, wie bei den Salzen der Alkalien, der alkalischen Erden u. a. ein. In den meisten dieser Fälle habe ich amalgamirtes Kadmium als Anode benutzt, weil dieses Metall sich mit so vielen Anionen zu leichtlöslichen Salzen verbindet und bequem aus der Lösung durch SH_2 entfernt werden kann. Der Apparat setzte sich gewöhnlich aus 4 senkrecht über einander stehenden Glasgefässen zusammen, deren unteres mit der angegebenen Anode zur Analyse seinen Inhalt hergab. Die Oberfläche seiner Flüssigkeit bildete die Trennungsstelle, von der die drei oberen Gläser mit Böden aus dünnen Diaphragmen nach der Elektrolyte abgehoben wurden. Durch eine aufgeschliffene Glasplatte konnte dann das untere Gefäss sogleich geschlossen und, nachdem es auf die Temperatur der Umgebung erkaltet war, auf die Wage gebracht werden.

Da es leer vor der Elektrolyse gewogen war, wurde dadurch das Gewicht der Lösung so einfach und genau, wie möglich, bestimmt. Sie diente dann zur Analyse. Der Inhalt des Gefässes, welches auf dem untern auflag, gestattete die Untersuchung, ob die Trennungsstelle unverändert in der Zusammensetzung geblieben war. Seine Flüssigkeit durfte bei Zusatz von $S(NH_4)_2$ keine Spur eines gelben Niederschlages geben und musste frei von dem Elektrolyten geblieben sein, der sich um die Kathode befunden hatte. Damit dieser während der Elektrolyse nicht bis hierhin gelangte, war das dritte Gefäss eingeschaltet.

4. Es zeigte sich damals bald, wie die schwachen Strömungen, welche wegen der Temperaturzunahme bei der Elektrolyse fast unvermeidlich sind, Theilchen des Kadmiumsalzes über die Theilungsstelle führen und in die oberen Gefässe gelangen lassen. Um dies zu verhinderen, hatte ich

im untern Gefässe, das conisch nach unten sich ein wenig verengte, auf einem etwa in halber Höhe befindlichen Glasringe noch ein viertes Diaphragma angebracht.

5. Ueber das Verhalten der Diaphragmen waren von mir vorher besondere Studien angestellt, welche in meiner zweiten Mittheilung [1]), zum Theil beschrieben sind. Für eine Lösung von $SO_4 Cu$ ist daselbst nachgewiesen, dass sie *in unveränderter quantitativer Zusammensetzung* vom Strome durch ein Diaphragma von gebrannten porösen Porzellanthon durch Kataphorese in der Richtung der positiver Elektricität getrieben wird, ein Resultat, welches bald nachher auch G. Wiedemann [2]) für die Lösung desselben Salzes und von $NO_3 Ag$ bestätigte. Solche Diaphragmen können daher die Ueberführungszahlen nicht abändern.

6. Die vier Diaphragmen der oben beschriebenen Gefässe bestanden aber in den meisten Fällen nicht aus Thon, sondern aus einem der zwei äusserst dünnen Häutchen, in welche sich ein Darmstück im nassen Zustande spalten lässt, und welche von leicht zu entfernenden Fasern zusammengehalten werden. Sie sind leichter, als Thonplatten, auszuwaschen und von der aufgesaugten Lösung behufs der quantitativen Analyse zu befreien.

Wie meine damals geführten und noch erhaltenen Notizbücher ergeben, hatte ich auch diese thierischen Membranen mit derselben Lösung von $SO_4 Cu$ auf ihr Verhalten gegen den Strom untersucht. Es wurde nämlich die Lösung dieses Salzes, welches unter Nr. II aufgeführt ist, und von welcher oft in verschiedenen Apparaten ohne Diaphragmen die Uberführungszahlen von mir bestimmt waren, ebenfalls in dem oben beschriebenen, aus den vier mit thierischen Häuten versehenen Gefässen bestehenden Apparate der Elektrolyse unterworfen. Da die Ergebnisse damals nicht mitgetheilt sind, so trage ich sie im Anhange in Tabelle I wegen ihres Interesses für die folgenden Erörterungen nach. Sie zeigen, dass auch hier dieselbe Ueberführungszahl, wie in den Apparaten ohne Diaphragmen, erhalten wurde. Daraus folgerte ich damals die Einflusslosigkeit dieser so bequemen Diaphragmen.

---

[1]) *Pogg. Ann.* B. 98, S. 39. folg.
[2]) *Pogg. Ann.* B. 99, S. 177.

7. Dieser Schluss hat sich nun auch bei einer Anzahl von Salzen, wie bei den Verbindungen des Kalium, Ammonium, Natrium mit Chlor als richtig erwiesen. Denn die damals für diese von mir gefundenen Ueberführungszahlen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen der quantitativen Analyse mit den besten in neuester Zeit in Gefässen ohne Diaphragmen gewonnenen Zahlen, welche wir den Schülern JAHN's[1]) verdanken, überein. Aber worauf die Arbeiten von BEIN[2]) hinweisen und wie nun auch l. c. die JAHN'sche Schule feststellte, haben diese thierischen Membranen bei andern Elektrolyten unrichtige Ueberführungszahlen veranlasst. Hiervon habe ich mich jetzt ebenfalls überzeugt.

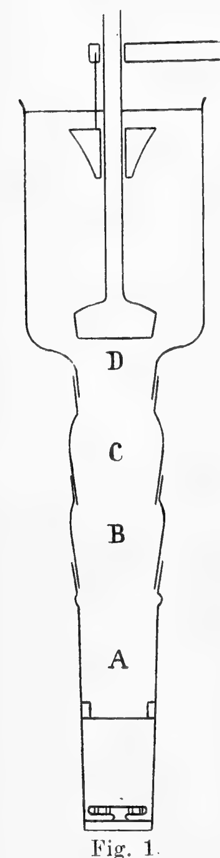


Fig. 1.

8. Der aus den vier Gefässen bestehende Apparat lässt sich nämlich leicht so abändern, dass er sowohl mit wie ohne Diaphragmen gebraucht werden kann. Durch FR. MÜLLER in Bonn liess ich die Gläser herstellen, welche Fig 1 wiedergibt. Sie sind in einander geschliffen und jedes derselben kann durch einen mit Stil versehenen eingeschliffenen Glasstöpsel von innen geschlossen und so nach der Elektrolyse abgehoben werden. Während der Elektrolyse ist der Stöpsel nur im Kathodengefässe und zwar etwas oberhalb der Bodenöffnung, zu welcher er gehört. Er wird in dieser Lage vermittelst seines Stiles durch einen Messingarm gehalten und befindet sich hier in einem Theile der Lösung, der seine Zusammensetzung bei der Elektrolyse nicht ändert. Die specifisch leichtere Flüssigkeit, welche die Kathode, (ein in der Axe ausgebohrter Silberkegel) umgibt, beginnt erst an einem höhern Querschnitte und wurde auf denselben vermittelst des bekannten Kunstgriffes, nämlich mit Hülfe einer schwimmenden Korkscheibe aus einer Pipette ohne wesentliche Vermischung aufgelagert. Sie bestand bei den Chlormetallen, auf welche ich jetzt die Untersuchung beschränkte, aus

---

[1]) *Zeitschrift für phys. Chemie*, XXXVII. 673.

[2]) *Zeitschrift für phys. Chem.* XXVII. 1 u. XXVIII. 439.

so verdünnter Salzsäure, dass sie auch nach der Neutralisation mit dem Metalle des benutzten Elektrolyten nicht herabsinken konnte. Da der Wasserstoff als Kation hier nach oben wandert, so kann die Säure nur durch Diffusion an die Theilungsstelle gelangen.

9. Als ich in diesem Apparate ohne Diaphragma die Elektrolyse vornahm, trat mir sogleich die schon früher erkannte Schwierigkeit entgegen: die schwachen Strömungen, welche die Temperaturänderung erzeugt, führten stets das Kadmiumsalz über die Theilungsstelle. Obgleich ich für die verdünnteren Lösungen dem untern Gefässe eine Höhe von 13 cm. gab und die des ganzen Apparates 34 cm. betrug, liess sich, wenn eine Menge des Elektrolyten, wie sie zur Analyse wünschenswerth ist, zerlegt war, das Kadmium in allen Schichten durch Schwefelammonium nachweisen.

Jahn hat diesen Uebelstand dadurch zu entfernen gewusst, dass er dem Gefässe am Boden, wo sich die Kadmium-anode befand, den grössten Querschnitt gab und dasselbe nach oben sich verengern liess, so dass in den untern Schichten die geringste Temperaturänderung durch den Strom erfolgte.

Ich habe die aufwärts gerichtete Bewegung in der Flüssigkeit auf andere Weise zu erschweren gesucht. Es wurde ein Diaphragma mit sichtbaren Oeffnungen, nämlich das feinste Seidengewebe, welches die Müller zum Beuteln des Mehles benutzen, anstatt der früher verwendeten thierischen Membrane über den Glasring gespannt und in das untere Gefass geschaltet. Es zählte 10 Fäden auf der Länge eines mm. und besass daher in der Fläche eines □ mm. etwa 100 Oeffnungen. In Fällen, wo ein solches Diaphragma allein den Uebelstand nicht entfernte, wurden deren zwei im Abstand von mehrern cm. in das Gefäss mit der Kadmium-Anode aufgenommen.

Es ergab sich, dass dünne Thonplatten von ½ mm. Dicke (ich benutzte sowohl den gewöhnlichen unglasirten Porzellanthon, wie die beiden von Leblanc [1]) in letzter Zeit hergestellten Massen, welche ich seiner Freundlichkeit verdanke) anstatt der Seide verwendet, dieselben Ueberführungszahlen lieferten. Auch hier ist es manchmal nöthig, zwei Platten einzuschalten, um die Theilungsstelle frei von Kadmium zu erhalten.

---

[1]) *Zeitschrift für Elektrochemie* 1901 Nr. 48.

10. Die Zahlen, welche ich unter Benutzung der thierischen Membranen früher für die Ueberführung des Chlors in den Lösungen seiner Verbindungen mit den Metallen der alkalischen Erden *Ba, Ca, Mg* erhalten habe, sind nicht unbeträchtlich zu gross. Bei den neuen Bestimmungen habe ich mich auf eine stärkere und schwächere Lösung beschränkt. Die grossen Verdünnungen, welche JAHN in der letzten Zeit berücksichtigte, konnte ich nicht wählen, weil das hiesige physikalische Institut eine Akkumulatoren-Batterie von der dazu nöthigen hohen Spannung nicht besitzt und an das Elektricitätswerk der Stadt noch keinen Anschluss hat.

Beim $Ba\,Cl_2$ betragen gemäss Tabelle II im Anhang die Ueberführungszahlen des Chlor's für die beiden Lösungen von 0,8 und 11 Vol. auf 1 Molekülgramm: 0,646 und 0,575, während die Bestimmungen bei Benutzung thierischer Häute früher 0,664 und 0,616 ergeben hatten.

Bei Verwendung von Thonplatten anstatt des Seidengewebes wurden innerhalb der Fehlergrenzen der quantitativen Analyse dieselben Zahlen erhalten.

Aehnlich weichen beim $CaCl_2$ (Tabelle III) die Zahlen 0,675 und 0,596 für Lösungen von 0,8 uud 18 Vol. von den frühern: 0,7 und 0,68 ab.

Endlich ergaben die Lösungen von $Mg\,Cl_2$, welche 1 Mol. in 0,71 und 9,7 Vol. enthielten (Tabelle IV), die Zahlen 0,719 und 0,649 statt 0,75 und 0,68.

11. Noch grösser sind die Unterschiede bei den wässerigen Lösungen der Kadmium- und Zink-salze.

Hier muss ich mich zunächst einer unrichtigen Angabe in meiner frühern Mittheilung [1]) anklagen. S. 542 findet sich nämlich der Satz: „Sämmtliche Elektrolysen, welche von jetzt an vorkommen, wurden in dem Apparate Fig. 2 Taf. VI vorgenommen."

Es ist derjenige, in welchem keine Diaphragmen sich befinden. In Wirklichkeit ist dieser Apparat nur für die Lösungen dieser Salze in Alkohol absolutus benutzt worden; bei den wässerigen Lösungen sind meistens Gefässe mit thierischen Membranen verwendet.

Ich kann gegenwärtig nicht mehr mit Bestimmtheit angeben, wie

---

[1]) *Pogg. Ann.* 106.

jene unrichtige Angabe entstanden ist. Wahrscheinlich haben folgende Verhältnisse sie verschuldet.

Schon bald nach Veröffentlichung meiner ersten Mittheilung (1853) war ich auf das Verhalten des Iodkadmium's gestossen, dessen Ionen in starken wässerigen Lösungen beide nach der Anode wandern.

Diese damals so auffallende Thatsache schien mir zuerst meine ganze Auffassung des elektrolytischen Vorganges umzustossen und veranlasste eine Unterbrechung meiner Untersuchung.

Zwischen der ersten (1853) und der zweiten (1856) Mittheilung liegt ein Zeitraum von 3 Jahren. Ich erhielt erst wieder die volle Ueberzeugung von der Richtigkeit meiner Theorie, als ich die von der Concentration fast unabhängigen Ueberführungszahlen der Kaliumsalze fand. Letztere wählte ich zum Gegenstand meiner zweiten Mittheilung und veröffentlichte die Ueberführungsverhältnisse der Kadmium- und Zinksalze erst am Schlusse in meinem letzten Aufsatze (1858), nachdem ich im Verhalten der complexen Salze den Schlüssel zur Erklärung gefunden hatte. Der grosse Zeitraum zwischen der Ausführung und der Mittheilung der Bestimmungen, ferner die als richtig angenommene Voraussetzung, dass die Membranen ohne Einfluss auf die Ueberführungszahlen sind, endlich die Eile, mit der ich im Kampfe mit meinen Gegnern den letztern längern Aufsatz abfasste, werden die incorrecte Darstellung herbeigeführt haben.

12. Bei meiner neuen Untersuchung der Kadmiumsalze bildete Quecksilber die Kathode und umgab als Ring in dem Gläschen (k) das Röhrchen, welches den Stil des Stöpsels umfasste (Fig. 1a).

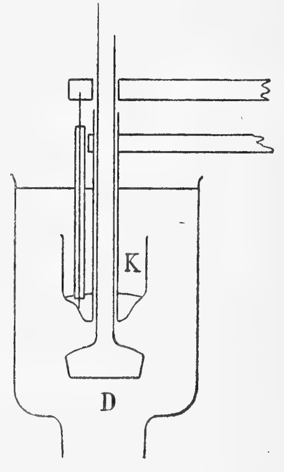


Fig. 1a.

Werden stärkere wässerige Lösungen der Elektrolyse unterworfen, so scheidet sich bei Stromstärken, wie sie gewöhnlich benutzt werden, das Kadmium in der bekannten Modifikation ab, welche leichtlöslich in Quecksilber ist, daher nicht zum Vorschein kommt, sondern sich sogleich in letzterem auflöst. Bei grösserer Verdünnung und von gewisser Stromdichte an tritt es aber als dunkelgraue crystallinische in Quecksilber unlösliche Dendriten auf. Sie wachsen von der Oberfläche desselben rasch in die Höhe bis

zum Rande des Behälters. Um das Herabfallen zu verhindern, müssen sie von Zeit zu Zeit herabgedrückt werden. Ich werde in einem andern Aufsatz dieser Zustand des Metalles näher beschreiben.

13. In den concentrirten Lösungen des $CdCl_2$ wurden die Ueberführungszahlen durch die Benutzung von Darmhäutchen stärker, wie bei irgend einem andern Salze entstellt. Beide Ionen scheinen dort zur Anode zu wandern, während in Wirklichkeit die Zahlen nur wenig von denen, welche verdünnte Lösungen geben, abweichen. (Tab. V). Jahn [1]) liess letztere durch seine Schüler ausserordentlich weit bis zu 300 Vol. für 1 Molgramm verfolgen.

Chlorkadmium unterscheidet sich dadurch wesentlich von Iodkadmium, welches in concentrirten Lösungen zu complexen Molekeln zusammentritt. In verdünnten Lösungen sind ihre Ueberführungszahlen wenig verschieden. Wie meine neue Bestimmung, die im Anhange (Tabelle VI) sich befindet, lehrt, gibt CdJ_2 auch ohne thierische Membrane die auffallenden Zahlen, wenn sie auch etwas kleiner, wie die früher gefundenen sind.

Aehnlich ist die Ueberführungszahl des Chlors bei $ZnCl_2$ in wässeriger Lösung, gemäss Tabelle VII im Anhange, kleiner, wie die mit Membranen früher erhaltene.

14. Ich habe mässig verdünnte Lösungen van $CdCl_2$ benutzt, um zu ermitteln, in welcher Weise die thierischen Häutchen den festgestellten Einfluss auf die Ueberführungszahlen ausüben.

Eine Lösung, welche 1 Theil $CdCl_2$ in 54 Theile Wasser enthielt, gab, als sie ohne Aufnahme eines Diaphragma's in dem Apparate Fig. I der Elektrolyse unterworfen wurde, die Ueberführungszahl 0,565 für *Cl* und 0,435 für Kadmium. (Nr. 1 der Tabelle VIII).

War eine dünne Thonplatte (von Leblanc) Boden des zweiten Gefässes (*B*), so wurden dieselben Zahlen erhalten (Nr. 2 der Tab. VIII).

Als die beiden mittleren Gefässe weggelassen wurden und die Thonplatte den Boden des Gefässes *D* bildete, das nur lose, nicht eingeschliffen, auf dem Gefässe *A* mit der Anode lag, beobachtete man deutlich, wie in der Thonplatte Kataphorese und zwar in der gewönhlichen Richtung, nämlich in der der posit. Elektricität eintrat. Der Spiegel

[1]) l. c.

der Flüssigkeit in A erniedrigte sich nämlich stetig; es musste Lösung aus einem Tropfglase von Zeit zu Zeit zugegossen werden, um die Berührung der untern Seite der Thonplatte zu erhalten und Unterbrechung des Stromes zu verhindern. Da die Ueberführungszahlen nicht geändert werden, so muss die kataphoretisch durch die Thonmasse getriebene Flüssigkeit ihre quantitative Zusammensetzung behalten, ganz wie bei meinen frühern Versuchen mit der Lösung von $SO_4 Cu$.

15. Ganz anders gestaltete sich der Vorgang, als die Thonplatte durch ein Darmhäutchen ersetzt war. Der Flüssigkeitsspiegel im untern Gefässe (A) *steigt* jetzt langsam, der Durchgang der Flüssigkeit durch die Haut erfolgt also in der entgegengesetzten Richtung, in derjenigen der negativen Elektricität. Um über die Menge der hindurchgetriebenen Flüssigkeit Näheres zu erfahren, war das untere Gefäss mit seiner Füllung vor Einleitung des Stromes gewogen worden. Aus der bekannten Zusammensetzung liess sich die darin enthaltene Menge des Wassers = 70,0485 *g.* berechnen. Da die Flüssigkeit im untern Gefäss nach der Elektrolyse 71,2253 *g.* Wasser enthielt, so waren also durch die Kataphorese: 1,1768 *g.* Wasser und bei annäherende Berücksichtigung der an der untern Seite der Darmhaut hängengebliebenen Lösung: 1,2385 *g.* Wasser hinzugekommen. Dieses Wasser enthielt viel mehr Salz, als in der ursprünglichen Lösung war. Denn gemäss Nr. 5 der Tabelle VIII wurde hier für Chlor die Ueberführungszahl 0,737, also, da ohne Diaphragma dieselbe 0,566 ist, um 0,171 höher gefunden. Die Lösung um die Anode ist aber nach der Electrolyse noch neutral; die in entgegengesetzter Richtung vor sich gehende Ueberführung des Kadmium 0,434 wird also um ebenso viel 0,171 vermindert = 0,263. Wenn daher der Ueberschuss an Salz im untern Gefässe nur durch obige Wassermenge hineingekommen ist, so muss dieselbe ausser dem Gehalt der ursprünglichen Lösung nämlich 0,01603 *g.* $Cd\,Cl_2$ noch:

$$0{,}171 . 0{,}5402 . \frac{Cl\,Cd_2}{Ag} = 0{,}07827 \; g. \; Cl_2 \; Cd.$$

oder zusammen $0{,}01603 + 0{,}07827 = 0{,}0943$ $Cl_2\,Cd$ enthalten haben.

Dann war die vom Strom in der Richtung der negat. Elektricität bewegte Flüssigkeit fast 6 mal concentrirter, wie die ursprüngliche.

Der hydrostatische Druck der über der Haut befindlichen Flüssig-

keitssäule ist von geringer Wirkung. Als der gefüllte Apparat ohne Strom dieselbe Zeit gestanden hatte, betrug die Zunahme des Gewichtes des untern Gefässes bloss 0,015 *g*.

In der Darmhaut muss also eine Trennung der ursprünglichen Lösung in eine concentrirtere und eine verdünntere vor sich gehen; erstere wird in der Richtung der negativen Elektricität weggeführt und sinkt als specifisch schwerer herab. Ueber das Verbleiben der letztern geben die folgenden beiden Versuche Auskunft.

Anstatt die Darmhaut als Boden des zweiten Gefässes an die Theilungsstelle zu legen, wurde sie über den Glasring gespannt und ungefähr in der Mitte der Höhe in dem 13 cm. hohen, etwas conischen untern Gefässe angebracht. Wie Nr. 3 der Tabelle VIII lehrt, wurden jetzt annähernd dieselben Ueberführungszahlen gefunden. Die Scheidung der gegebenen Lösung findet hier ebenso innerhalb der Poren der Darmhaut Statt; die concentrirtere Lösung, in der Richtung der negativen Elektricität nach unten getrieben, gibt nur ihren Salzüberschuss an die Flüssigkeit unterhalb der Darmhaut ab, so dass er hier für die Analyse erhalten bleibt. Die verdünnte Lösung steigt dagegen auf und vertheilt sich in der gesammten obern Flüssigkeit. Da das halbe Volumen des untern Gefässes aber klein ist gegen das des ganzen Apparates, so bleibt in erstern nur ein geringer Antheil. Die Uberführungszahl wird daher annähernd dieselbe, wie bei der Anordnung in Nr. 5.

Dieser Schluss erhält seine Berechtigung durch den Versuch Nr. 4 der Tabelle VIII. Hier war neben der Darmhaut auf dem Glasring ein zweites Diaphragma, nämlich eine dünne Thonplatte von Leblanc, als Boden des Gefässes *B* aufgekittet. Die aufsteigende verdünnte Lösung der Darmhaut wurde dadurch im untern Gefässe erhalten. Und da die Kataphorese in der Thonplatte die quantitative Zusammensetzung nicht ändert, so mussten dieselben Ueberführungszahlen, wie im Versuche Nr. 1, wo kein Diaphragma eingeschaltet war, gefunden werden.

Dasselbe Resultat hat mir die verdünnte Lösung von $MgCl_2$ gegeben.

Es ist längst durch die Arbeiten der Physiologen bekannt, dass thierische Häute in eine Salzlösung getaucht, eine Flüssigkeit aufsaugen, die weniger concentrirt ist und eine stärkere zurück lassen. Auch hat Quincke [1]) in Flüssigkeiten, welche in Capillarröhren vom

[1]) *Pogg. Ann.* 113. 565.

Strome durchflossen wurden, an den Bewegungen hineingebrachter und schwebender kleiner Theilchen mit dem Mikroscop entgegengesetzte Strömungen studirt.

16. Die Lage der horizontalen Diaphragmen im Apparate Fig. I ist offenbar ungünstig, um die Kataphorese wahrzunehmen und zu verfolgen. Daher habe ich von Fr. Müller einen andern (Fig. 2) herstellen lassen, in welchem das Diaphragma (*d*) eine verticale Lage hat. War es eine Thonplatte, so wurde sie aufgekittet; das Darmhäutchen wurde stramm über das eine Ende der rechtwinklig gebogenen eingeschliffenen Glasröhre (*a*) gebunden. Am andern Ende derselben befand sich ein weiblicher Schliff, in welcher das Gefäss (*b*) mit der Kathode sich einsetzte. Letztere war, je nach der Salzlösung, entweder eine flache Platin-drahtspirale, die in aufgelagerter verdünnter Salzsäure sich befand, oder Quecksilber, in der früher beschriebenen Weise getragen. In dem engen in mm. getheilten Glasröhrchen (*c*) werden die Veränderungen, welche die Flüssigkeitsmenge durch die Kataphorese des Stromes erfährt, sichtbar und eventuell messbar.

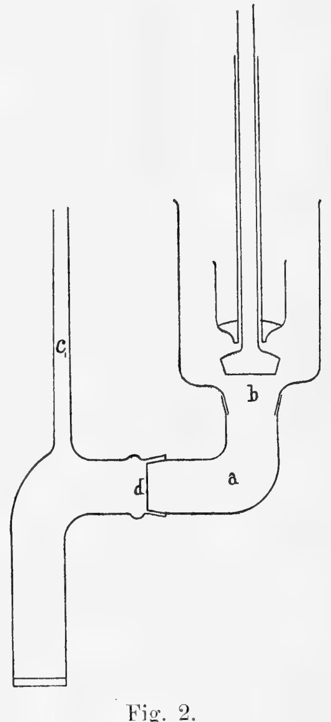


Fig. 2.

Bei Benutzung einer Thonplatte, sank das Niveau im engen Röhrchen (*c*), welches Salz auch in der Lösung war. Ich wählte $Cl K$, $Cl N H_4$, $Cl Na$, $Ba Cl_2$, $Ca Cl_2$, $Mg Cl_2$, $Cd Cl_2$. Auch bei destillirtem Wasser trat dies trotz der Schwäche des Stromes ein.

Wurde aber eine Darmhaut genommen, so schieden sich diese Salzlösungen in zwei Gruppen. Diejenigen, wie von ClK, $ClNH_4$, $ClNa$ auf deren Ueberführungszahlen das Haut-Diaphragma keinen Einfluss äussert, zeigen die Kataphorese in der Richtung der positiven Elektricität. Das Niveau im Röhrchen (*c*) sank, aber langsamer bei derselben Stromstärke wie bei Anwendung der Thonplatte. So war bei der Lösung des ClK (Dichte 1,007) die Geschwindigkeit des Sinkens etwa 5 mal kleiner.

Die andere Gruppe besteht aus den Chlorverbindungen der alkalischen Erdmetallen sowie des Kadmiums. Hier stieg das Niveau im Röhrchen (*c*). Die Veränderung erfolgte aber langsamer, als die entgegengesetzte bei Benutzung der Thonplatte. In der Lösung von $CdCl_2$ (Dichte 1,016) war sie wohl 7 mal langsamer.

16. In dem Apparate Fig. I tritt der Strom an der nach unten gerichteten Seite der horizontal liegenden Darmhaut ein und verlässt sie an ihrer oberen. Die dichtere und dünnere Lösungen von $Cd\,Cl_2$, welche hier entstehen, sind daher gezwungen, die Oberflächen zu verlassen und in der umgebenden Flüssigkeit sich zu verbreiten. Gibt man dem Apparate eine Einrichtung, welche den Strom nöthigt, in entgegengesetzter Richtung die Haut zu durchlaufen, so werden die dichtere und die dünnere Lösung sich wenig von den Oberflächen entfernen.

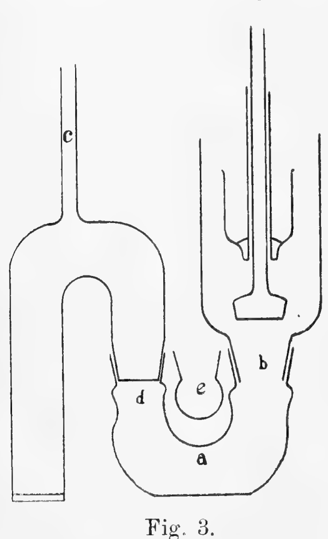


Fig. 3.

Der Apparat Fig. 3 erfüllt diese Bedingung. Seine Einrichtung ist so einfach, dass sie keiner nähere Beschreibung bedarf. In demselben wurde für die verdünnte Lösung von $Cd\,Cl_2$ die Ueberführung bestimmt. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde die Glocke (*b*) durch den Stöpsel geschlossen und dann mit dem *U* Rohr (*a*) aus den Schliffen entfernt. Um die Verdunstung möglichst zu verhindern, erhielt das blossgelegte Diaphragma sogleich als Kappe das aufgeschliffene Glasgefäss (*e*). So konnte die Flüssigkeit um die Anode, welche zur Analyse diente, ohne Verlust auf die Temperatur der Umgebung erkalten und der Wägung unterworfen werden.

Die Tabelle IX gibt die Zahlen, welche die Analyse lieferte; sie sind nur wenig höher für Chlor, wie diejenigen, welche aus den Apparaten ohne Diaphragmen erhalten wurden.

In diesem Apparate habe ich nun auch eine verdünnte Lösung von $Cl\,K$ auf die Ueberführungsverhältnisse untersucht. Folgende Erwägung veranlasste mich dazu. Da die Kataphorese durch die Haut hier

in der Richtung der positiven Elektricität stattfindet, so muss, wenn eine Scheidung der Lösung in eine dichtere und dünnere erfolgt, und erstere in der Richtung der positiven Elektricität bewegt wird, diese im Apparate Fig. I an der obenen Seite der Haut, die dünnere an der unteren austreten. Sie werden also bei der Elektrolyse diese Lagen behalten. Die Einflusslosigkeit der thierischen Membrane auf die Ueberführungszahlen des Salzes *Cl K* könnte auf diesem Umstande beruhen. Ist es der Fall, so müssen im Apparate Fig. III, in dem die Verhältnisse die umgekehrten sind, die stärkere und schwächere Lösungen die Oberflächen der Haut verlassen. Die Ueberführungszahl des Chlor's muss dann hier kleiner gefunden werden.

Aber, wie Tabelle X lehrt, gab die Analyse innerhalb der Fehlergrenze dieselbe Ueberführung (0,509), wie sie aus den Apparaten ohne Diaphragma hervorgeht. Daher ändert bei *Cl K* die schwache Kataphorese die quantitative Zusammensetzung der Lösung nicht merklich.

17. Die durch die quantitative Analyse festgestellte Thatsache, dass von der Darmhaut im Apparate I bei den Chlorverbindungen der alkalischen Erdmetalle und des Kadmium's eine dichtere Lösung herabsinkt und eine dünnere aufsteigt, muss sich in der Bildung von Schlieren an diesen Stellen äussern. Benutzt man stärkere Ströme so erkennt man dieselben schon mit blossem Auge. Viel deutlicher und bei schwachen Strömen lassen sie sich aber durch die schöne Methode von Töpler [1]) sichtbar machen.

Die Flüssigkeit befand sich zu dem Ende in zwei aus Spiegelglasplatten zusammengesetzten in einander geschobenen Gefässen Fig. 4 von quadratischem Querschnitt. Der untere weitere Theil enthielt die Kadmiumanode (*a*); im etwas engeren oberen, dessen Boden das Diaphragma bildete, diente als Kathode, wenn ein Kadmiumsalz in Lösung war, Quecksilber, und wenn eines der anderen Salze benutzt wurde, eine flache Platindrath-spirale, umgeben von aufgelagerter verdünnter Säure.

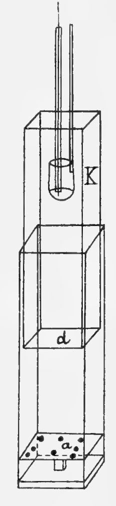


Fig. 4.

Ein hübsches Schauspiel gewähren in Gesichtsfelde des Fernrohrs

[1]) *Pogg. Ann.* 127. 556.

die Schlieren, wenn sie bei Beginn des Stromes aus beiden Flächen der Darmhaut hervorquellen und sich ab- wie aufwärts in der Flüssigkeit verbreiten. Dies erfolgt am stärksten bei derselben Stromintensität in der Lösung von $CdCl_2$, weniger stark bei $BaCl_2$, $CdCl_2$, $MgCl_2$.

Dient als Diaphragma eine Thonplatte, so werden Schlieren nicht wahrgenommen.

Dies ist auch bei der Darmhaut der Fall, wenn die Salze ClK, $ClNH_4$, $ClNa$ in Lösung sind.

Beides steht also im Einklang mit den Ergebnissen der quantitativen Analyse.

Um das letztgenannte Resultat rein zu erhalten, muss man bei der grossen Empfindlichkeit der Töpler'schen Methode die zu benutzenden Häutchen vorher von den Salztspuren, welche sie enthalten, reinigen. Ich hänge sie desshalb, nachdem sie über das engere Plangefäss gespannt sind, in die oberen Schichten von destillirten Wasser, mit dem das weitere Gefäss gefüllt wird. Stellt man das Ganze im Schlierenapparate so auf, dass die Membrane in Gesichtsfeld des Fernrohrs erscheint, so sieht man schwache Schlieren längere Zeit von derselben herabfallen. Haben sie aufgehört, so wird das Gefäss mit der Haut herausgenommen und in warmer Luft getrocknet. Es ist nun für die Aufnahme der letzgenannten Salzlösungen geeignet. Meistens erscheinen, wenn die trockene Membrane sich vollsaugt, anfangs, ohne dass ein Strom hindurchgeht, leichte herabfallende, nie aber aufsteigende Schlieren, welche nach einiger Zeit aufhören. Erst jetzt darf man den Strom schliessen.

Die Töpler'sche Methode gestattet auch, die leichten aufsteigenden Strömungen, welche Theilchen des Kadmiumsalzes in die oberen Schichten führen, wahrzunehmen. Man hat bloss das Gefäss Fig. 4 während der Strom hindurchgeht, so aufzustellen, dass die Kadmiumanode im Fernrohr erblickt wird. Dann sieht man, wie neben den dicken herabfallenden Schlieren, die sich unter ihr ansammeln und eine dunkle ebene Grenzschicht erzeugen, feine von ihrer oberen Fläche sich erheben und langsam emporsteigen. Ist ein Diaphragma vorhanden, so lagern sie sich unter dasselbe.

Da auf diesem optischen Wege viel leichter und schneller, wie durch die quantitative Analyse, das Verhalten der verschiedenen Salze gegen das Hautdiaphragma sich feststellen lässt, so habe ich nicht unterlassen, noch eine Anzahl derselben in dieser Weise zu untersuchen.

Zu den genannten Salzen, welche keine Schlieren an der Darmhaut

geben, gesellt sich $LiCl$. Es steht dies im Einklang mit der Thatsache, dass die Ueberführungszahlen, welche KUSCHEL [1]) im Apparate mit thierischen Membranen hier fand, mit dem Ergebnisse, welcher die Schüler JAHN's [2]) ohne Benutzung von Diaphragmen erhielten, innerhalb der Fehlergrenze der Analyse zusammenfällt.

Ohne Schlierenbildung fand ich ferner die Lösungen der Salze, welche die Alkali-metalle mit Jod, Salpetersäure, Essigsäure erzeugen.

Die Metalle deren Salze bis jetzt bei der Untersuchung keine Schlieren gaben, sind einwerthige Elemente. Aber dieser Umstand bedingt ihr Verhalten nicht. Denn Thallium und Silber lieferten, wenn ihre Salpetersauren Salze in Lösung waren, beim Stromdurchgang deutliche fallende und steigende Schlieren.

Ebenso geben solche die verdünnten Lösungen der freien Säuren: ClH, NO_3H und lehren, warum ich früher zu grosse Ueberführungszahlen bei derselben gefunden habe.

Bis jetzt habe ich noch kein zweiwerthiges Metall angetroffen, dessen Salz bei der Kataphorese durch die Darmhaut ohne Schlieren bleibt. Auch die Lösung von SO_4Cu gibt solche, sowohl steigende wie fallende, entgegen dem Resultate meiner alten Analyse. Ich bin dadurch veranlasst worden, dieselbe zu wiederholen, und habe nun für die Ueberführungszahl von SO_4 statt 0,714 die etwas grössere 0,722 gefunden.

Es wird von Interesse sein, andere Membranen, namentlich solche aus dem Pflanzenreiche neben der Darmhaut und der Thonplatte zu untersuchen. Letztere verdankt wahrscheinlich der Weise ihrer Poren die Einflusslosigkeit auf die Ueberführung. Dadurch wird sie sehr werthvoll werden, wenn die Ueberführungszahlen bei höhern Temperaturen zu bestimmen sind. Denn hier müssen sich die durch die Wärmeentwicklung hervorgerufenen Strömungen noch viel störender geltend machen.

Vielleicht ist die Kataphorese der Salzlösungen auch geeignet, die verschiedenen Arten von Membranen, welche in Haushalte der organischen Natur eine so wichtige Rolle spielen, zu unterscheiden und über

---

[1]) *Wied. Ann.* 13, p. 295.
[2]) *Zeitschrift für phys. Chem.* 37, p. 712.

den Bau und die Wirkungsweise derselben, welche noch so dunkel geblieben sind, uns Aufklärung zu geben.

Und so wünsche ich, dass der Nachtheil, welche meine durch diesen Vorgang gefälschten Bestimmungen der Ueberführungszahlen veranlasst haben, durch den Vortheil, welcher aus der bessern Kenntniss desselben hervorgehen muss, einigermassen ausgeglichen werde.

Münster im September 1901.

ANHANG.

Tabellen.

Nr.	Temp.	Dichte.	Lösung von der Elektrolyse.			Reduz. Ag.	Lösung um die Anode nach d. Elektrolyse mit Auschluss des gelösten Theiles der Anode		Ueberführung.		Art des Diaphragma.	Mittl. Stromstärke.	Zahl der Akkumulatoren.
			wog.	gab.	Gehalt.		wog.	gab.	Anion.	Kation.			
						I. $SO_4 Cu$.							
1.	15,°6		44,9783	2,1224 $Cu O$.	1 Th. Salz auf 9,565 Th. H_2O.	1,0977	34,0636	1,4796 $Cu O$	0,714	0,286	Darmhaut.		
						II. $Ba Cl_2$.							
1.	25°.	1,2194	6,0905	1,7900 $Cl Ag$.	1 Salz in 3,684 H_2O. 1 Mol in 0,8 Vol.	0,8141	20,0780	6,6006 $ClAg$.	0,644	0,356	1 Seiden gewebe.	0,13 A.	4.
1a.	»	»	»	»	»	0,9652	20,8194	6,9538 »	0.648	0,352	1 Thon (Leblanc).	0,14 A.	4.
2.	22,°8	1,0145	26,3456	0,6767 »	1 Salz in 52.597 H_2O. 1 Mol in 11,0067 Vol.	0,3143	26,7857	0,9290 »	0,576	0,424	2 Seiden gewebe.	0,06	20.
2a.	»	»	»	»	»	0,2897	27,0489	0,9168 »	0,575	0,425	1 Thon, 1 Seide.	0,055	20.
						III. $Ca Cl_2$.							
1.	20°	1,1062	5,5159	1,7598 $Cl Ag$.	1 Salz in 7,1045 H_2O. 1 Mol in 0,8137 Vol.	0,6853	18,1794	6,3795 $ClAg$.	0,675	0,325	1 Seiden gewebe.	0,1 A.	3.
2.	20°	1,0032	22,8867	0,35815 »	1 Salz in 164,25 H_2O. 1 Mol in 18,15 Vol.	0,2081	27,6447	0,5971 »	0,596	0,404	1 Thon.	0,04	20.
						IV. $Mg Cl_2$.							
1.	23°	1,0906	10,9018	3,5720 $ClAg$.	1 Salz in 8,1874 H_2O. 1 Mol in 0,715 Vol.	0,5836	18,1054	6,4505 $ClAg$.	0,719	0,281	1 Seiden gewebe.	0,13 A.	4.
1.	24°	1,0065	24,0999	0,7037 »	1 Salz in 102,1 H_2O. 1 Mol in 9,66 Vol.	0,2438	28,2512	1,0310 »	0,649	0,351	1 Seiden gewebe.	0,07	20.

Nr.	Temp.	Dichte.	Lösung von der Elektrolyse.			Reduz. *Ag*.	Lösung um die Anode nach d. Elektrolyse mit Ausschluss des gelösten Theiles der Anode		Ueberführung.		Art der Diaphragma.	Mittl. Strom-stärke.	Zahl der Akkumulatoren.
			wog.	gab.	Gehalt.		wog.	gab.	Anion.	Kation.			
						V. $Cd\,Cl_2$.							
1.	22°	1,6128	3,0020	2,1934 $Cl\,Ag$.	1 Salz in 1,3458 $H_2\,O$. 1 Mol in 0,13 Vol.	1,4382	18,5729	14,6827 $Cl\,Ag$.	0,556	0,444	ohne	0,97	12.
2.	18,°7	1,2896	3,5406	1,5001 »	1 Salz in 2,7005 $H_2\,O$. 1 Mol in 0,383 Vol.	0,75135	15,0438	6,9424 »	0,555	0,445	ohne	0,075	6.
						VI. $Cd\,J_2$.							
1.	17°	1,3341	3,4760	1,3652 $J\,Ag$.	1 Salz in 2,2691 $H_2\,O$. 1 Mol in 0,622 Vol.	0,5949	16,1175	7,4267 $J\,Ag$.	1,085	−0,085	ohne	0,11	
						VII. $Zn\,Cl_2$.							
1.	18°	1,3666	5,6223	4,1939 $Cl\,Ag$.	1 Salz in 1,8205 $H_2\,O$. 1 Mol in 0,2813 Vol.	1,0048	15,8240	12,8525 $Cl\,Ag$.	0,953	0,047	ohne	0,11	3.
						VIII. $Cd\,Cl_2$.							
1.	17,°2	1,0155	25,4102	0,7245 $Cl\,Ag$.	1 Salz in 53,988 $H_2\,O$. 1 Mol in 9.886 Vol.	0,3261	28,6379	1,0618 $Cl\,Ag$.	0,565	0,435	ohne	0,05 *A*.	40.
2.	»	»	»	»	»	0,3146	26,5297	0,9941 »	0,568	0,432	Thon (Leblanc).	0,05 *A*.	40.
3.	»	»	»	»	»	0,3041	28,6677	1,1165 »	0,743	0,257	Darmhaut auf dem Glasring.	0,05	40.
4.	16°	1,0152	25,4065	0,7219 »	1 Salz in 58,18 $H_2\,O$. 1 Mol in 9,941 Vol.	0,2928	25,3801	0,94035 »	0,564	0,436	Darmhaut auf dem Glasring und Thonplatte unter Gefäss *B*.	0,05	40.
5.	22°	1,0076	25,2378	0,5058 $Cl\,Ag$.	1 Salz in 77,232 $H_2\,O$. 1 Mol in 14,2 Vol.	0,5402	72,2047	1,9750 »	0,737	0,263	Darmhaut.	0,07 *A*.	40.
						IX. $Cd\,Cl_2$.							
1.	17°	1,0136	25,3594	0,6917 »	1 Salz in 57,479 H_0O. 1 Mol in 10,371 Vol.	0,3953	39,6184	1,3925 $Cl\,Ag$.	0,593	0,407	Darmhaut.	0,05	30.
						X. $Cl\,K$.							
1.	17°	1,0096	25,2576	0,8102 »	1 Salz in 58,923 $H_2\,O$. 1 Mol in 4,428 Vol.	0,3842	38,9102	1,5082 $Cl\,Ag$.	0,509	0,491	Darm haut.	0,09	18.

QUELQUES REMARQUES ET NOUVEAUX FAITS CONCERNANT LA RELATION ENTRE L'EXCITABILITÉ, LA CONDUCTIBILITÉ ET LA CONTRACTILITÉ DES MUSCLES

PAR

TH. W. ENGELMANN.

Le mouvement normal d'un muscle résulte de l'influence simultanée des trois pouvoirs fonctionnels des éléments musculaires: excitabilité, conductibilité et contractilité.

Tout comme la majorité des physiologistes, j'entends par excitabilité le pouvoir que possède un élément musculaire d'entrer, sous l'influence de l'un ou l'autre agent excitant, dans un état d'action caractérisé par la naissance de courants électriques („courants d'action''), et suivi, après une courte période „d'énergie latente'', du processus mécanique de la véritable contraction. Comme mesure de l'excitabilité on prend l'inverse de la valeur de l'excitant le plus faible, capable de produire encore une irritation notable; c'est ce qu'on appelle le „seuil'' (Schwellenwerth).

Déjà avant le commencement de la contraction, dans des conditions normales le processus d'action ou d'irritation se communique aux éléments musculaires dans le voisinage immédiat, et cette propagation sous forme d'ondes s'étend aussi loin qu'il existe un contact physiologique des éléments excitables. La mesure du pouvoir conducteur ou de propagation est la vitesse avec laquelle le processus d'irritation se transmet à travers la matière musculaire.

La contractilité se mesure par le maximum d'énergie mécanique que l'excitation est capable de fournir.

Bien que les trois pouvoirs en question soient reliés les uns aux autres, et varient le plus souvent dans le même sens du moment que les conditions vitales viennent à être modifiées, il sont néanmoins jusqu' à un

certain point indépendants, au point même que, dans certaines circonstances, un des pouvoirs peut faire entièrement défaut alors que les autres subsistent. J'ai proposé de donner le nom de „*bathmotropes*" (de βαθμος, seuil) aux influences modifiant l'excitabilité, le nom de „*dromotropes*" à celles modifiant la conductibilité, et celui de „*inotropes*" à celles modifiant la contractilité.

Particulièrement frappante, et par conséquent déjà observée depuis longtemps, est l'indépendance relative du pouvoir conducteur. C'est ainsi que la conductibilité peut être descendue à zéro dans des fibres musculaires, par suite de l'arrêt de la circulation, alors qu' une action directe, primaire de l'excitant, provoque encore des contractions puissantes, „*contractions idiomusculaires*", en tous les points excités. Immédiatement après la contraction des muscles lisses de l'uretère ou de l'intestin, la conductibilité cesse complètement d'exister, tandis que l'excitabilité et la contractilité locales subsistent. On observe quelque chose d'analogue à l'anode d'un courant galvanique constant, traversant un muscle.

D'un autre côté, M. W. BIEDERMANN a trouvé que l'eau p. ex. est capable d'annuler complètement, ou à peu près, la contractilité d'un muscle ordinaire (sartorius), sans produire en même temps un effet bathmotrope ou dromotrope négatif notable.

J'ai fait de nombreuses expériences relatives aux effets *bathmotropes*, encore peu étudiés, aussi bien sur les muscles ordinaires striés, soumis à la volonté, que sur ceux des ventricules et des oreillettes. J'ai communiqué antérieurement déjà quelques uns des faits observés, e. a. qu' après un séjour de quelques minutes dans l'eau ou dans une solution de sel marin fortement hypotonique, l'oreillette du coeur d'une grenouille perd sa contractilité, mais qu' une faible excitation (mécanique ou électrique) peut encore provoquer une systole du ventricule, sans contraction antérieure de l'oreillette; voilà donc le maximum d'effet *inotrope* négatif sans notable effet bathmotrope ou dromotrope. Dans une portion de muscle sartorius, dilatée dans l'eau et privée de sa contractilité sans avoir perdu pourtant ni son excitabilité ni son pouvoir conducteur, d'une grenouille curarisée, j'ai observé parfois que dans le commencement le seuil de l'excitation (Reizschwelle) n'était pas sensiblement modifié: la distance maximale des bobines de l'appareil d'induction de DU BOIS-REYMOND à laquelle la portion du muscle, comprise entre l'extrémité normale et la portion traitée par l'eau, pouvait encore se contracter, était la même qu' avant le traitement par l'eau. Des

expériences analogues faites sur le coeur conduisirent aux mêmes résultats.

Dans de pareils cas je pus reconnaître aussi que la vitesse de la conductibilité motrice dans la partie du sartorius ou du coeur qui n'était plus contractile, n'était souvent pas diminuée, parfois même quelque peu augmentée: soit un effet dromotrope positif à côté d'un effet inotrope négatif. En même temps la durée de la période d'énergie latente était devenue un peu plus courte. Ce n'est que par une action prolongée de l'eau que l'excitabilité et le pouvoir conducteur sont notablement amoindris, et que la période d'énergie latente devient plus longue.

L'indépendance relative des effets bathmotropes et inotropes se reconnaissait particulièrement bien dans des expériences, que j'ai entreprises dans ces derniers temps, relatives à l'action du *nerf vague* sur l'oreillette du coeur de grenouille.

M. Nuel a découvert dans le laboratoire de Donders que l'action du *nerf vague* ne diminue pas seulement la fréquence des contractions cardiaques mais aussi l'intensité des systoles. MM. Schiff et Eckhard, et plus tard surtout MM. Mc. William et Wesley Mills ont fait voir que par des excitations du pneumogastrique les ventricules et oreillettes (chez les poissons, les grenouilles, les tortues, les mammifères) perdent leur excitabilité directe par l'électricité. Il existerait ainsi une influence bathmotrope négative du pneumogastrique, à côté des effets négatifs chronotropes, dromotropes et inotropes.

Mes expériences ont confirmé ces résultats en ce sens, qu'il est en effet possible de rendre le coeur, du moins l'oreillette, insensible à des excitations électriques et mécaniques, pendant un temps très court, par une forte excitation du pneumogastrique. On risque toutefois de se laisser induire en erreur par la forte action inotrope négative du vagus. On ne doit d'ailleurs pas perdre de vue l'effet bathmotrope négatif de la systole même, se manifestant par la „période réfractaire" normale. Mais il est certain, — et j'en donnerai ailleurs les preuves graphiques obtenues par la méthode de suspension —, il est certain que l'excitabilité de l'oreillette par des secousses d'induction revient bientôt à sa valeur normale, bien avant que la diminution ou la cessation complète de la contractilité soit passée.

Les expériences ont été faites de la manière suivante. Je mets à nu le coeur d'une grenouille très faiblement curarisée, et je suspends une des oreillettes (le plus souvent d'ailleurs aussi le ventricule), j'enregistre

alors les mouvements de l'oreillette, simultanément avec le chronoscope et les excitations au moyen du pantokymographion. A travers une ouverture dans la paroi abdominale, j'introduis une couple d'électrodes (distance des pointes de platine ± 1 mm.) que j'applique doucement contre l'estomac, l'intestin grêle ou le mésentère. Une courte tétanisation par des courants induits assez faibles (accumulateur, petit appareil à chariot de du Bois-Reymond, distance des bobines 150—300 mm.) provoque alors un reflexe suffisamment fort du pneumogastrique sur le coeur, ordinairement composé d'effets chronotropes et inotropes négatifs et pouvant occasionner un arrêt complet du ventricule et des oreillettes pendant plusieurs secondes. En général c'est l'effet inotrope négatif sur l'oreillette qui domine. Dans quelques épreuves j'ai excité directement un des deux pneumogastriques à 2—3 cm. de l'oreillette. Une deuxième paire d'électrodes, reliée à la bobine secondaire d'un deuxième appareil à chariot, était appliquée contre l'un des deux oreillettes.

Par tâtonnement j'ai maintenant déterminé quelle était, pour un coeur battant normalement, la distance des bobines à laquelle une seule secousse de fermeture ou d'ouverture, ou une tétanisation pendant une fraction de seconde, provoquait une extrasystole des oreillettes. Je produisais ensuite l'arrêt par le pneumogastrique et, immédiatement ou après la dernière systole spontanée, et avec la même distance des bobines, j'excitais l'oreillette à des intervalles de quelques secondes, de la même manière qu'avant le commencement de l'action du pnenmogastrique, jusqu'à ce que les mouvements du coeur étaient redevenus normaux. Afin d'éliminer l'influence possible de différences locales dans l'excitabilité, j'appliquais, dans les diverses expériences, les électrodes contre des régions diverses de l'oreillette; de plus, pour éviter aussi les erreurs pouvant résulter d'une densité variable du courant aux cathodes physiologiques (ainsi qu' aux anodes), j'ai rendu aussi grande que possible la surface de contact des électrodes et de la paroi de l'oreillette. Les deux précautions semblaient rendues nécessaires par cette circonstance que, pendant l'arrêt dû au pneumogastrique, la position relative des électrodes et de la paroi de l'oreillette était quelque peu différente de ce qu'elle était pendant l'intervalle de repos entre deux systoles normales de l'oreillette. Des variations de résistance dans la région intrapolaire, donc aussi les variations d'intensité de courant, dues à la même cause, pouvaient être facilement rendues négligeables par l'intercalation d'une très grande résistance supplémentaire (de 50000 ohms p. ex.) dans le circuit de la spirale secondaire.

J'ai reconnu qu'en général l'excitabilité de l'oreillette redevenait normale quelques secondes après le commencement de l'action du pneumogastrique, alors que les contractions restaient affaiblies beaucoup plus longtemps. Par une excitation du pneumogastrique forte et *instantanée*, l'effet inotrope négatif atteint son maximum en un temps très court et à peu près constant — le plus souvent de 3 à 4 secondes, — après quoi il disparaît peu à peu. La période de recrudescence des contractions est d'autant plus longue que les courants excitateurs sont plus intenses (entre certaines limites du moins). Elle peut durer jusqu'à 25 secondes et plus. Le plus souvent l'effet *bathmotrope* négatif avait déjà disparu avant que l'affaiblissement des systoles eût atteint son maximum, donc en moins de 3 ou 4 secondes; dans bien des cas cet effet semblait manquer entièrement, quoique l'effet inotrope négatif fut puissant et de longue durée.

Les extra systoles (A_s) des oreillettes soumises à l'influence du pneumogastrique étaient généralement suivies d'une systole du ventricule (V_s). Quand en même temps la durée des périodes spontanées du sinus était prolongée, il en résultait un raccourcissement considérable de l'intervalle entre le commencement des systoles A_s et V_s, raccourcissement pouvant atteindre 50% de l'intervalle normal avant l'excitation du pneumogastrique; à côté d'un fort effet inotrope, l'effet dromotrope négatif pouvait donc faire défaut.

Les nouveaux faits que je viens de communiquer fournissent de nouvelles preuves à l'appui de l'opinion, que j'ai émise antérieurement et défendue à maintes reprises, que le processus d'irritation physiologique, se manifestant dans les courants d'action, est lié à d'autres éléments de la substance musculaire que le processus mécanique de la contraction. Si c'étaient les mêmes éléments (micelles, plastidules, biontes, biogènes, comme on veut les appeler) qui produisent l'énergie électrique des courants d'action et l'énergie mécanique du raccourcissement, on ne comprendrait guère comment l'une des fonctions pourrait être modifiée, sans que l'autre le fût, jusqu'à cessation complète. A mon avis, la question que l'on a à se poser est celle ci: est-il possible de reconnaître au microscope ces deux espèces d'éléments hypothétiques — *electrogènes* et *inogènes* comme je les ai appelés antérieurement? Ou bien leurs différences n'atteignent elles pas encore la limite de notre pouvoir de discernement? J'ai exposé antérieurement [1]) les raisons pour lesquelles

---

[1]) Sur l'origine de la force musculaire. *Arch. Néerl.*, (1), 27, 65, 1893.

je crois que nous avons à voir les éléments *inogènes* dans les parties biréfringentes des fibrilles musculaires, et les éléments *electrogènes* dans les parties monoréfringentes, et probablement aussi dans le sarcoplasme interfibrillaire isotrope; si ces parties ne remplissent pas exclusivement le rôle que je leur attribue, ce rôle me semble du moins prépondérant. Les nouveaux faits trouvés depuis donnent, à ce que je crois, à ces raisons plus de force encore.

Berlin, Septembre 1901.

UEBER ASYMMETRISCHE SCHWINGUNGEN UM EINE LAGE STABILEN GLEICHGEWICHTS

VON

FRANZ RICHARZ und PAUL SCHULZE.

Bei der Berechnung einer stabilen Gleichgewichtslage aus einer Reihe von aufeinanderfolgenden Umkehrpunkten ist stillschweigende Voraussetzung, dass die Schwingungen symmetrisch sind. Diese Voraussetzung ist dann erfüllt, wenn die Kraft bezw. das Drehungsmoment, welche das aus der Ruhelage abgelenkte System in diese zurückzuführen bestrebt ist, für entgegengesetzt gleiche Ablenkungen denselben absoluten Wert hat. Das ist bei den weitaus meisten zur Beobachtung kommenden Schwingungen der Fall. Bei einigen häufig benutzten Apparaten treten aber asymmetrische Schwingungen auf, wenn auch vielfach nur in sehr geringem Grade. Asymmetrisch sind z. B. die Schwingungen einer Magnetnadel, deren Ruhe-Lage nicht mit dem magnetischen Meridian übereinstimmt und zwar in Folge von Drehung der Aufhängung wie beim erd-magnetischen Intensitätvariometer nach F. Kohlrausch, [1]) oder bei einem Galvanometer mit einer durch andere Ursachen abgelenkten Nadel.

In jenem Falle beruht die Asymmetrie der Schwingungen darauf, dass das dem Sinus des Ablenkungswinkels proportionale Drehungsmoment

---

[1]) F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys. 9 Aufl. pag. 328, 1901.

des Erdmagnetismus nur für den Meridian sich nach beiden Seiten hin symmetrisch verändert. Aber auch jede Nadel eines Galvanometers, durch dessen Windungen ein Strom fliesst wird um ihre abgelenkte Lage asymmetrisch schwingen, sobald das Feld der durch den Strom gedrehten Kraftlinien nicht um die Nadel symmetrisch verteilt ist, was nur ausnahmsweise vollkommen der Fall sein wird. Ferner werden die Schwingungen jeder Drehwage asymmetrisch sein, die eine Gleichgewichtslage, von der torsionslosen abweichend, in Folge von ablenkenden Kräften, sei es durch gravitierende Massen, sei es durch magnetische oder elektrische Mengen, angenommen hat.

Die Assymmetrie solcher Schwingungen ist z. B. beim Sin uselektrometer von R. Kohlrausch [1]) gelegentlich sehr auffallend.

Hier wird die Asymmetrie hervorgebracht dadurch, dasz Kräfte, die dem Newtonschen Gesetz gehorchen, asymmetrisch nach einer Seite zu- und nach der anderen abnehmen. In einer dritten Kategorie von Fällen hält ein dem Sinus des Ablenkungswinkels proportionales Drehungsmoment einer Kraft vom Newtonschen Gesetz das Gleichgewicht; *beide* ändern sich also asymmetrisch und nur ausnahmsweise werden beide Asymmetrien von entgegengesetztem Sinne und absolut gleich sein. Solche asymmetrische Schwingungen kommen vor und sind leicht zu beobachten bei der Anwendung der gewöhnlichen Wage zur absoluten Messung elektrostatischer Potentiale nach Kirchhoff [2]) oder zur Messung magnetischer Kräfte; auch bei ihrer Anwendung zu Gravitationsmessungen könnte Assymetrie der Schwingungen stattfinden, war aber bei den bisherigen Versuchen tatsächlich verschwindend gering.

Im folgenden ist für je einen Fall der erst- und der letztgenannten Kategorie der Zusammenhang der Asymmetrie mit den übrigen bestimmenden physikalischen Grössen theoretisch und experimentell ermittelt worden. Ferner ist ein allgemeiner Zusammenhang zwischen Asymmetrie der Schwingungen und derjenigen der Ablenkungen entwickelt, welche aus letzterer erstere zu berechnen gestattet.

---

[1]) R. Kohlrausch, 1853. *Pogg. Ann.* Bd. 88.
[3]) Kirchhoff, Kohlrausch Lehrbuch pag. 518.

I.

Theorie der Schwingungen eines durch Torsion aus dem Meridian abgelenkten Magneten.

Es sei $N\ M\ S$ in dem Grundriss Fig. 1 die Lage des Magneten im Meridian ohne Torsion seiner unifilaren Aufhängung. Wenn der Tor-

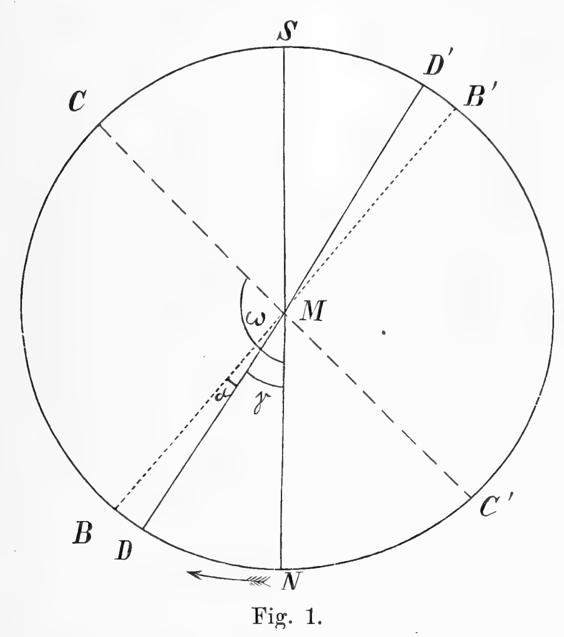


Fig. 1.

sionskopf um einen Winkel $N\ M\ C = \omega$ gedreht wird, sei $D\ M\ D'$ die abgelenkte Ruhelage die mit dem Meridian den Winkel γ bildet. $B\ M\ B'$ sei eine beliebige Lage des Magneten bei seinen Schwingungen um die Ruhelage $D\ M\ D'$, mit welcher er den Winkel α bildet. In dieser Lage wirken auf ihn zwei Drehungsmomente, das vom Erdmagnetismus herührende proportional sin $(\gamma + \alpha)$; das von der Torsion herührende proportional $[\omega - (\gamma + \alpha)]$ im entgegengesetzten Sinne. Bezeichnen wir mit K das Trägheitsmoment des schwingenden Systems, mit D eine positive Constante, und beachten, dass für $\alpha = 0$ die beiden Drehungsmomente gleich und entgegengesetzt sein sollen, so folgt:

$$(1) \qquad K\frac{d^2\alpha}{dt^2} = -D\sin(\gamma+\alpha) + D\frac{\omega-(\gamma+\alpha)}{\omega-\gamma}\sin\gamma$$

Hieraus folgt das Integral der lebendigen Kraft, wenn noch festgesetzt wird, dass $\alpha = + \vartheta$ *ein* Umkehrpunkt sei, als:

(2) $$K\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)^2 = 2\,D\,[\cos(\gamma + \alpha) - \cos(\gamma + \vartheta)] + + 2\,D\,(\alpha - \vartheta)\sin\gamma - \frac{D\sin\gamma}{\omega - \gamma}(\alpha^2 - \vartheta^2)$$

Setzt man diesen Ausdruck gleich Null, so gibt die andere Wurzel α der Gleichung den anderen Umkehrpunkt an. Die resultirende Gleichung kann aufgelöst werden, wenn wir annehmen dass die Asymmetrie nur klein sei, d. h. dass dem Umkehrpunkte $\alpha = + \vartheta$ auf der positiven Seite ein anderer $\alpha = - \vartheta + \varepsilon$ auf der negativen Seite entspreche, wo ε eine kleine Grösse ist, von der höhere Potenzen als die 1. vernachlässigt werden können. Dann folgt für die Grösse ε der Asymmetrie:

(3) $$\varepsilon = \frac{2(\vartheta - \sin\vartheta)}{1 - \sin(\gamma - \vartheta) : \sin\gamma + \vartheta : (\omega - \gamma)}$$

Für kleine Amplituden ϑ vereinfacht sich dieser Ausdruk noch weiter zu:

(4) $$\varepsilon = \frac{1}{3} \cdot \frac{\vartheta^2}{\operatorname{cotg}\gamma + 1 : (\omega - \gamma)}$$

Die Discussion dieses Ausdruckes [1]) zeigt zunächst, dass die grössere Elongation stattfindet in derjenigen Richtung, in welcher die Aufhängung tordirt worden ist. Ferner wird, wenn der Wert von γ ungeändert bleibt, ε um so grösser je grösser $(\omega - \gamma)$ oder ω wird, d. h. je grösser der Torsionswinkel ist. Wenn man also lange dünne Suspensionsdrähte nimmt und stark drillt, erhält man cet. par. stärkste Asymmetrie. Letztere wächst bei einem bestimmten Drahte mit γ, von $\gamma = 0$ d. h. der Lage im Meridian ab, durch den ganzen ersten Quadranten hindurch und auch noch mit weiter fortschreitender Drillung wenn γ in den zweiten Quadranten gelangt, bis zu einem Werte γ_m, für den

(5) $$-\operatorname{ctg}\gamma_m = 1 : (\omega - \gamma_m)$$

[1]) Diese und andere Rechnungen siehe in der kürzlich erschienenen Dissertation von Paul Schulze Greifswald 1901.

ist. An dieser Stelle wird ε auch für noch so kleine Werte der Amplitude ϑ unendlich gross, im Widerspruch mit den Voraussetzungen. Jedoch hört an dieser Stelle auch die Gleichgewichtslage auf stabil zu sein. Dies erkennt man aus der Discussion des Ausdruckes für die Geschwindigkeit, deren absoluter Wert in einer Gleichgewichtslage ein Maximum oder Minimum ist, je nachdem diese stabil oder labil ist. Man findet dann, dass sie für Werte von $\gamma > \gamma_m$ labil wäre. Die Stelle $\gamma = \gamma_m$ entspricht einem Uebergange von stabilem zu labilem Gleichgewicht, wie ihn analog Ewing [1]) gelegentlich behandelt, aber irrtümlich als indifferentes Gleichgewicht bezeichnet, man muss ihn als stabil-labil bezeichnen; er entspricht der Lage eines schweren Massenpunktes auf der Höhe eines sattelförmigen Passüberganges.

Unser obiges Resultat für die Asymmetrie können wir also dahin aussprechen, dass ε bei einer bestimmten Aufhängung jedesmal um so grösser wird, je näher $\gamma = \gamma_m$ wird, d. h. je näher die stabile an die stabil-labile Gleichgewichtslage heranrückt.

Letztere liegt für verschiedene Aufhängungen verschieden. Je grösser $(\omega - \gamma)$ gemacht wird, was bei stark gedrillten dünnen langen Drähten erreicht werden kann, um so näher rückt γ_m an $\pi/_2$ heran. Ist dagegen $(\omega - \gamma)$ klein, d. h. wenn die Drehung des Torsionskopfes eine fast eben so grosse Ablenkung des Magneten bewirkt, was bei dicken kurzen Drähten zutrifft, so rückt die Lage γ_m an π heran. Von Interesse für die stattfindenden Schwingungen ist noch der Fall $\omega = \gamma = \pi$, der stets einem labilen Gleichgewicht entspricht.

Trotzdem können um diese Lage Schwingungen stattfinden, wenn nämlich die Direktionskraft der Aufhängung gross ist; dann liegt auf beiden Seiten von $\gamma = \pi$ je eine Lage stabilen Gleichgewichtes, und der Magnet kann über diese beiden und die zwischen ihnen liegende labile Lage hinweg Schwingungen ausführen, die dann bei der völligen Symmetrie der Anordnung ebenfalls symmetrisch sind.

---

[1]) Ewing, Magnetische Induktion u. s. w., Berlin u München bei Oldenbourg 1892, pag. 280 u ff.

II.

Experimentelle Bestätigungen.

Zur Demonstration asymmetrischer Schwingungen, welche dem besprochenen Falle vollkommen analog sind, eignet sich folgende Anordnung. Ein längerer dünnerer Draht ist horizontal ausgespannt, das eine Ende ist festgeklemmt, das andere kann tordirt werden. In der Mitte des Drahtes ist senkrecht zu ihm ein dünner Stab an ihn angelötet, der bei untordirtem Draht vertikal herabhängt. Durch Torsion wird der Stab angehoben; auf einer rohen Kreisteilung kann man dann die Asymmetrie der Schwingungen in dem angegebenen Sinne und ihre Beziehung zu der stabil-labilen Uebergangslage ohne Weiteres erkennen. Schwingungen um eine labile Gleichgewichtslage, die zwischen 2 stabilen liegt, kann man übrigens an einer vertikal stehenden, dünnen, elastischen Lamelle beobachten, deren unteres Ende fest eingeklemmt, das obere passend beschwert ist.

Die quantitative Bestätigung der Formel (3) bezw. (4) wurde an dem in (I) zu Grunde gelegten Falle selbst vorgenommen. Dabei wurde zunächst controlirt, ob die Schwingungen um den Meridian als Ruhelage symmetrisch seien. Dies war nur onvollkommen der Fall, solange in dem Suspensionsdrahte noch elastische Nachwirkung von seiner zusammengerollten Aufbewahrung her vorhanden war, welche Nachwirkung sich auch in langsamen Nullpunktsverschiebungen geltend machte. Durch vorheriges Ausglühen der Drähte konnte die Ursache beider Störungen beseitigt werden. Damit, wie aus der Theorie gefolgert wurde, eine cet. par. möglichst grosse Asymmetrie zu erwarten war, wurden lange dünne Suspensionsdrähte benutzt.

Einerseits wurden nun der Drehungswinkel ω des Torsionskopfes und der Ablenkungswinkel γ des Magneten gemessen, und daraus sowie aus der Amplitude ϑ der jedesmaligen Schwingungen die Asymmetrie ε entweder nach (3) oder nach (4), berechnet. Es ergeben sich zwischen beiden Berechnungsweisen nur Unterschiede, die innerhalb der Grenzen der Unsicherheit der Beobachtungen lagen.

Andererseits wurden eine Reihe von aufeinanderfolgenden Umkehrpunkten mit Spiegel und Scale abgelesen und daraus direkt die Grösse ε der Asymmetrie ermittelt. Dazu war dann noch Bestimmung der Ruhelage vor und nach den Schwingungsbeobachtungen erforderlich, zu welchem Zwecke jedesmal der Magnet bis auf Schwingungen von wenigen Scalenteilen beruhigt wurde. Dabei stellte sich heraus, dass für eine hinreichend sichere Bestimmung der Asymmetrie bei deren Kleinheit immer eine grössere Anzahl von Schwingungen durch Mittelbildung zusammengefasst werden mussten.

Im Allgemeinen ergab sich eine um so bessere Bestätigung der Formel (3) oder (4), je kleiner die Amplituden waren; um so kleiner wird ja auch die Asymmetrie, und schon bei Ableitung von (3) war die Voraussetzung gemacht, dass jene sehr klein sei. Als Gesammtresultat ergab sich eine gute Bestätigung der Theorie, gut in Anbetracht dessen, dass es sich immer nur um kleine Differenzen grosser Einzelwerte handelt. Einige Zahlen sollen mitgeteilt werden. Bei einer ersten Beobachtungsreihe betrug ω 111°, γ 50°31′,75. Dabei waren die auf den Bogen reducirten Elongationen bei einem Scalenabstande von 1300 Scalenteilen anfänglich nach der einen Seite 454,7, nach der anderen 464,4 Scalenteile. Gegen Schluss der Reihe betrugen die Elongationen im Mittel aus 12 aufeinanderfolgenden Umkehrpunkten 137,91 bezw. 139,22. Hieraus folgt ε direkt = 0,00050; die Berechnung nach (3) ergibt denselben Wert, nach (4) 0,00054. Bei einer zweiten Reihe ergab sich für die Asymmetrie:

Elongationen.	ε Beobachtet.	Berechnet.
148,98 bezw. 150,08	0,00081	0,00088
113,71 „ 114,87	0,00045	0,00047

Bei zwei weiteren Versuchsreihen war die Asymmetrie grösser; es be-

trugen bei ihnen ω 221°,3 und 261°8; γ 56°18′ und 72°28′. Die Elongationen waren bei einer Reihe zu Anfang 378,1 nach der einen, 419,5 nach der anderen Seite; zu Ende 65,75 bezw. 66,85. Bei der einen Reihe ergaben sich Abweichungen von Beobachtung und Berechnung in dem *einen*, bei der anderen Reihe in dem *anderen* Sinne. Vereinigt man die Werte von ε aus diesen beiden Reihen durch Mittelbildung, so erhält man die in Fig. 2 mit O bezw. + bezeichneten beobachteten bezw. berechneten Werte der Asymmetrie als Funktion der Amplitude bei zweckmässig verändertem Massstab.

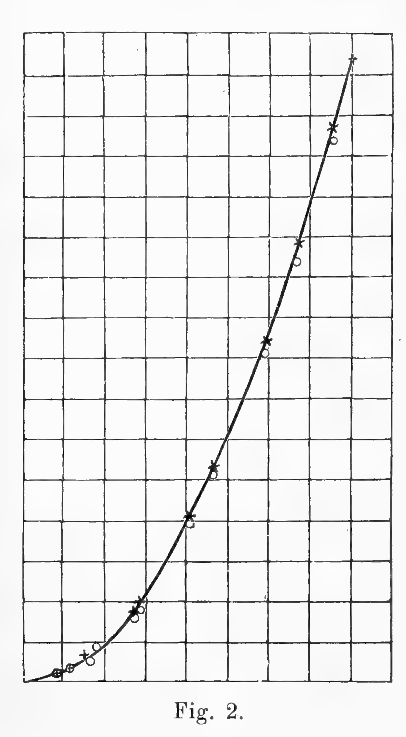


Fig. 2.

III.

Theorie der Schwingungen einer magnetischen Wage.

Als Typus eines Falles, in dem asymmetrische Schwingungen dadurch zu Stande kommen, dass ein entgegengesetzt gerichtetes Drehungsmoment einer *Newtonschen Kraft* das Gleichgewicht hält, ist folgende Anordnung anzusehen, die auch dazu dienen kann, das Princip der absoluten Messung magnetischer Kräfte zu demonstriren.

An einer Wage sei an Stelle der einen Schale ein Magnetstab angehängt (Fig. 3). Senkrecht unter diesem Magneten wird ein zweiter aufgestellt, und zwar wie wir im Folgenden annehmen so, dass die ungleichnamigen Pole einander gegenüberstehen. Auf die Schale der anderen Seite sind soviel Gewichte aufgelegt, dass der Wagebalken sich wieder in horizontaler Lage im Gleichgewicht befindet. Dann befindet sich der Schwerpunkt S der Wage einschliesslich der daranhängenden Last nicht senkrecht unter dem Unterstützungspunkt U, sondern die

Verbindungslinie $S\ U$ beider Punkte bildet mit den Vertikalen einen Winkel γ. In einer beliebigen Lage während der Schwingungen bildet der Wagebalken mit der Horizontalen einen Winkel α; dann bildet $S\ U$ Fig. 4 mit der Vertikalen den Winkel $(\gamma + \alpha)$ Am einfachsten kann dann direkt die Gleichung der lebendigen Kraft hingeschrieben werden. Wenn M die Gesammtmasse, d den Abstand $S\ U$ und g die Schwerebeschleunigung bedeutet, wird die potentielle Energie der Schwere $= - Mdg \cos (\gamma + \alpha)$. Für die magnetische Kraft nehmen wir an, dass die Magnete im Verhältnis zu ihrer Länge sehr nahe einander gegenüber stehen, noch näher im Verhältnis, als in Fig. 3 gezeichnet.

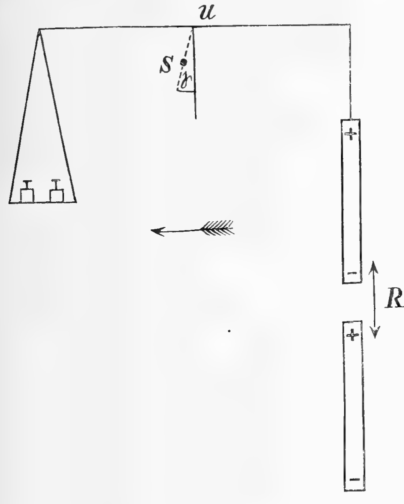


Fig. 3.

Dann überwiegt weitaus die Wirkung der einander benachbarten Pole, sodass diese nur allein berücksichtigt zu werden braucht. (In fig. 4 musste zur besseren Uebersicht der geometrischen Configuration der Wirklichkeit widersprechend der Abstand im Verhältnis sogar sehr gross gezeichnet werden). Die potentielle Energie der magnetischen Kraft wird dann $- F/\rho$, wo F eine Constante und ρ der variable Abstand der einander zugekehrten Pole ist. Dieser Abstand sei bei horizontaler Lage des Wagebalkens R. Dann findet

Fig. 4.

man aus Fig. 4 wenn noch l die halbe Wagebalkenlänge bedeutet,

$$\rho = \sqrt{R^2 - 2\,R\,l\,sin\,\alpha + 4\,l^2\,sin^2(\alpha/2)} \ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

Den Wert von F findet man daraus, dass die Lage Fig. 3, eine Gleichgewichtslage ist:

$$M\,d\,g\,sin\,\gamma = (F/R^2)\,l \ldots\ldots\ldots\ldots (7)$$

In der Gleichung der lebendigen Kraft:

$$\frac{K}{2}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)^2 - M\,d\,g\,cos\,(\gamma + \alpha) - \frac{F}{\rho} = \text{Const} \ldots\ldots (8)$$

wo K das Trägheitsmoment bedeutet, sind für F und ρ die angegebenen Werte einzusetzen. Die Constante wird dadurch bestimmt, dass als *ein* Umkehrpunkt $\alpha = +\vartheta$ angenommen wird; dann resultirt eine zu (2) analoge Gleichung, die gerade so behandelt wird. Für die Grösse der Asymmetrie folgt dann analog (3):

$$\varepsilon = \frac{2\,R^2\,B - 2\,R^2\sqrt{EB} - 4\,B\sqrt{E}\,l\,sin\,\vartheta}{R^2\,C - 2\,l\,C\sqrt{E}\,sin\,\vartheta - 2\,l\,B\sqrt{E}\,sin\,(\gamma - \vartheta) : sin\,\gamma} \ldots (9)$$

$$\text{wo } B = R^2 + 2\,l\,R\,sin\,\vartheta + 4\,l^2\,sin^2(\vartheta/2)$$

$$C = 2\,l\,R\,cos\,\vartheta + 2\,l^2\,sin\,\vartheta$$

$$E = R^2 - 2\,l\,R\,sin\,\vartheta + 4\,l^2\,sin^2(\vartheta/2)$$

Nehmen wir die Amplitude ϑ als sehr klein an, so ergibt sich[1]) entsprechend (4):

$$\varepsilon = \frac{2\,l^2/R^2}{cotg\,\gamma - 2\,l/R}\,\vartheta^2 \ldots\ldots\ldots\ldots (10)$$

Die Discussion dieses Ausdruckes zeigt, dass die grössere Elongation im Sinne einer Annäherung der beiden Magnete erfolgt. Für $R = \infty$, d. h. nach Fortnahme des festen Magneten wird $\varepsilon = 0$; denn es wird dann wie aus Fig. 3 zu erkennen, auch $\gamma = 0$, d. h. bei horizontal äquilibrirtem Wagebalken liegt der Schwerpunkt unter dem Unterstützungspunkt. Lässt man bei gegebener Wage und gegebenen Magneten,

---

[1]) In der oben citirten Dissertation ist bei der Ausführung dieser Rechnung auf Seite 64 und der analogen auf Seite 69 bis 71 eine zu weit gehende Vernachlässigung von Gliedern gemacht worden, von der aber die Schlussfolgerungen nicht betroffen werden.

deren Entfernung R kleiner werden, so muss man auf der linken Wagschale Gewichte zulegen, damit jedesmal der Wagebalken bei horizontaler Lage im Gleichgewichte sei. Wenn R kleiner wird, wächst also gleichzeitig γ und die Asymmetrie nimmt zu. Für einen bestimmten Wert r von R und den zugehörigen Wert γ_m von γ wird analog (5)

$$ctg\,\gamma_m = 2\,l/r \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (11)$$

Dann wird die Asymmetrie ε unendlich gross; gleichzeitig wird auch wieder die Gleichgewichtslage stabil-labil, wie durch die entsprechenden Ueberlegungen wie die an (5) angeknüpfteu zu erkennen. Bei noch grösserer Annäherung der Magnete, wird das Gleichgewicht labil.

Eine noch nicht erwähnte Schwierigkeit liegt in der Definition des Abstandes R der sich anziehenden Pole. Die gewöhnliche Annahme, dass letztere um $^1/_{12}$ der Stablänge von den Enden entfernt zu denken sind, trifft jedenfalls nicht zu; denn die beiden nahe gegenüberstehenden Magnete wirken influenzirend aufeinander, im betrachteten Falle sich gegenseitig stärkend, sodass die Pole näher an die Endflächen gerückt zu denken wären. Welcher Wert von R zu nehmen ist, kann vermöge folgender Ueberlegung aus der Empfindlichkeit der Wage ermittelt werden. Hierzu nehmen wir nur die Werte für so kleine Zulagegewichte δ, dass von den erzeugten Ablenkungen β der Wage aus der horizontalen Stellung nur die ersten Potenzen berücksichtigt zu werden brauchen. Dann kann die Lagenänderung der beiden Magnete bei der um den Winkel β aus den Horizontalen herausgedrehten Balkenlage einfach als gegenzeitige Annäherung um das Stück $l\beta$ betrachtet werden. In der abgelenkten Lage ist der Gesammtschwerpunkt S Fig 4 um den Winkel $(\gamma + \beta)$ aus den Vertikalen herausgedreht; das zurückdrehende Moment der Schwere ist dem Drehungsmoment der magnetischen Kraft plus dem im gleichen Sinne wirkend gedachten Zulagegewicht δ gleich:

$$M d g \sin(\gamma + \beta) = \frac{F l}{(R - l\beta)^2} + \delta l \ldots\ldots\ldots\ldots (12)$$

Für F wird der aus (7) folgende Wert eingesetzt, sin $(\gamma + \beta)$ entwickelt, ebenso $(R - l\beta)^{-2}$ und für das „Gewicht" Mg die Bezeichnung q eingeführt (so wie auch δ ein „Gewicht" bedeuten soll): Dann folgt:

$$qd\,(\cos\gamma - 2\,(l/R)\sin\gamma)\,\beta = l\,\delta.$$

Die Empfindlichkeit μ der Wage bei untergestellten Magneten ist definirt durch die Beziehung $\beta = \mu\,\delta$, sodass wir also erhalten:

$$qd\,(\cos\gamma - 2\,(l/R)\sin\gamma)\,\mu = l.$$

Für qd können wir noch eine andere Grösse einführen. Aus der Stellung Fig. 3 werde der untere Magnet fortgenommen und auf seiner Seite ein Gewicht p zugelegt, sodass der Balken wieder horizontal liegt. Dann ist $qd\sin\gamma = p\,l$.

Dies in obige Gleichung eingeführt, gibt:

$$R = 2\,p\,l\,\mu/(\mu\,p\,ctg\,\gamma - 1) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (13)$$

Dieser Wert für R wäre in (9) oder in (10) zu benutzen.

IV.

Experimentelle Bestätigungen.

An einer Demonstrationswage mit weithin sichtbarem Zeiger lassen sich die asymmetrischen Schwingungen in dem beschriebenen Falle leicht zeigen. Man stelle die beiden Magneten recht nahe aneinander; jedoch nicht so nahe, dass nicht noch eine Lage stabilen Gleichgewichts existirte. Entferne ich aus der letzteren die Wage mit der Hand, sodass die Magnete bis nahe an die labile Lage einander genähert sind und lasse die Wage dann wieder los, so schwingt der Zeiger über die stabile Lage hinaus, bis zu einem Umkehrpunkte auf der entgegengesetzten Seite, von dem man auf der Scale direkt erkennt, dass er der Gleichgewichtslage bedeutend näher liegt, als der andere der labilen Lage nahe Umkehrpunkt.

Zur exakten Controle der Theorie wurde durch Anbringung eines Spiegels die Wage zur Ablesung mit Fernrohr und Scale hergerichtet. Der Winkel γ wurde in der Weise bestimmt, dass von der Stellung Fig. 3 ausgehend der untere Magnet entfernt wurde; die Wage nimmt dann eine Stellung ein, bei welcher S unter U liegt, d. h. sie dreht sich um den Winkel γ im umgekehrten Uhrzeigersinn; γ kann durch die Ablenkung auf der Scale gemessen werden. Bei der Bestimmung der

Empfindlichkeit μ der Wage machte sich geltend, dass die Ablenkung β, die durch ein Zulagegewicht δ hervorgerufen wird, nicht einfach proportional δ gesetzt werden konnte, sondern

$$\beta = \mu\delta + \nu\delta^2 \qquad (14)$$

gesetzt werden musste. Die Coefficienten μ und ν sind aus den beobachteten zusammengehörigen Wertepaaren von δ und β nach der Methode der kleinsten Quadrate zu berechnen. Der so ermittelte Wert von μ ist derselbe, der in Formel (13) einzusetzen ist; denn letztere wurde abgeleitet unter der Annahme, dass die Zulagegewichte δ sehr klein seien und nur sehr kleine Ablenkungen β hervorrufen, sodass also μ in (13) und (14) übereinstimmend den Grenzwert von β/δ für verschwindend kleines δ vorstellt. Nach Bestimmung der angegebenen Grössen kann R aus (13) berechnet werden; es ergab sich, wie erwartet, dass die einander zugekehrten Pole der beiden Magnete gegenüber ihrer unbeeinflussten Lage einander genähert erscheinen und zwar von im Mittel 110 mm. auf i. M. 75 mm., während der Abstand der Magnetendflächen i. M. 60 mm. betrug.

Bei zwei Beobachtungsreihen waren die in (13) und (9) oder (10) einzusetzenden Werte: $l = 200$ mm.; $\gamma = 3°10',3$ bezw. $= 3°50'$; $p = 1,35$ bezw. $= 1,06$ gr.; $\mu = 389$ bezw. 634 Scalenteile oder in

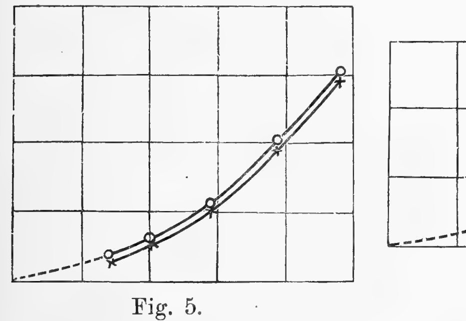


Fig. 5.

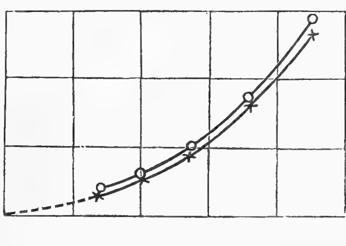


Fig. 6.

Bogenmass = 0,05953 bezw. 0,0970 pro Gramm; $R = 71,28$ bezw. 80,11 mm.

Andererseits wurden wieder in derselben Weise, wie im Abschnitt II auseinandergesetzt, Schwingungsbeobachtungen angestellt und aus ihnen

die Asymmetrie direkt ermittelt. Deren Grösse war in beiden Reihen ungefähr dieselbe; bei der ersten wären die Elongationen anfänglich 314,5 nach der einen, 339,0 nach der anderen Seite; zum Schluss 66,5 bezw. 68,5. Die Ubereinstimmung zwischen den direkt ermittelten und den nach (9) oder (10) berechneten Werten der Asymmetrie war ebenso befriedigend, wie bei den Messungen von II. Es zeigte sich auch hier wieder, dass die vereinfachte Formel (10) ebenso gute Werte gab, wie die genauere (9).

In Fig. 5 und Fig. 6 sind die beobachteten Werte O und die berechneten + von ε als Funktion der Amplitude ϑ graphisch abgetragen.

V.

Zusammenhang von Asymmetrie der Schwingungen und der Ablenkungen.

Im vorigen Abschnitt wurde bereits erwähnt, dass die durch ein Zulagegewicht δ an der magnetischen Wage bewirkte Ablenkung β nicht einfach proportional δ gesetzt werden kann, sondern gesetzt werden muss:

$$\beta = \mu \delta + \nu \delta^2 \qquad (14)$$

Das bedeutet aber eine *Asymmetrie der Ablenkungen*. d. h. zwei entgegengesetzt gleiche Zulagegewichte δ bringen Ablenkungen β hervor, die *nicht* entgegengesetzt gleich sind. Eine solche Asymmetrie der Ablenkungen ist immer dann vorhanden, wenn auch Asymmetrie der Schwingungen vorliegt. In dem Falle den wir in I und II behandelt haben, können wir sie zeigen, indem wir den Torsions-kopf noch um einen kleinen Winkel über ω hinaus, bezw. von ω zurück drehen. Ganz allgemein wird für die abgelenkte Lage eine analoge Gleichung wie (12) gelten, welche aussagt, dass die Drehungsmomente der wirkenden Kräfte unter Hinzufügung eines kleinen ablenkenden Drehungsmomentes, welches wir im Allgemeinen mit Δ bezeichnen wollen, sich das Gleichgewicht halten. Die algebraische Summe der übrigen Drehungsmomente ist eine Funktion von β, welche die übrigen Grössen als Parameter

enthält. Anstatt (12) erhalten wir daher für die Ablenkung allgemein eine Gleichung;

$$f(\beta) = \Delta$$

oder durch Entwickelung in eine MAC LAURIN'sche Reihe, die mit dem dritten Gliede abgebrochen werde:

$$f(0) + \beta f'(0) + \frac{\beta^2}{2} f''(0) = \Delta \ldots\ldots\ldots\ldots (15)$$

$f(0)$ ist die Summe der Drehungsmomente in der unabgelenkten Lage $\Delta = 0, \beta = 0$; also gleich Null.

Folglich wird:

$$\beta^2 f''(0) + 2\beta f'(0) = 2\Delta \ldots\ldots\ldots\ldots (16)$$

Diese Gleichung muss nach β aufgelöst werden. Wenn auch β^2 vernachlässigt werden könnte, würde $\beta = \Delta / f'(0)$ resultiren; diesem Werte muss sich der aus (16) ermittelte anschliessen, dadurch wird das Vorzeichen der auftretenden Würzel entschieden. Letztere kann nach Potenzen von Δ entwickelt werden; dann ergibt sich

$$\beta = \frac{\Delta}{f'(0)} - \frac{f''(0)}{2[f'(0)]^3} \Delta^2 \ldots\ldots\ldots\ldots (17)$$

Durch den Coefficienten von Δ^2 ist die Grösse der Asymmetrie der Ablenkungen bestimmt.

In ähnlicher Weise lässt sich auch die *Asymmetrie der Schwingungen* generell behandelen, aber nur unter der Voraussetzung kleiner Amplituden, sodass Ausdrücke entsprechend (3) und (9) nicht erhalten werden, sondern nur solche wie (4) und (10). Die Differentialgleichung für den variablen Winkel α wird:

$$K \frac{d^2\alpha}{dt^2} = -f(\alpha) \ldots\ldots\ldots\ldots (18)$$

wo f dieselbe Funktion wie zuvor bedeutet. $f(\alpha)$ wird nun wieder in eine MAC LAURIN'sche Reihe entwickelt, die mit dem 3. Gliede abgebrochen werde; da $f(0) = 0$, folgt:

$$K \frac{d^2\alpha}{dt^2} = -\alpha f'(0) - \frac{\alpha^2}{2} f''(0)$$

welche Gleichung eine Erweiterung der Differentialgleichung elastischer Schwingungen darstellt. Setzen wir fest, dass $\alpha = \vartheta$ *ein* Umkehrpunkt sei, so ergibt die Integration,

$$K\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)^2 = (\vartheta^2 - \alpha^2)\, f'(0) + \frac{\vartheta^3 - \alpha^3}{3}\, f''(0)$$

Setze ich dies $= 0$, und dividire durch $(\vartheta - \alpha)$, so erhalte ich die Gleichung für den *anderen* Umkehrpunkt, und zwar eine quadratische; die Entscheidung über das Vorzeichen der Wurzel liefert die Ueberlegung, dass für $f''(0) = 0$ der andere Umkehrpunkt $\alpha = -\vartheta$ werden müsste. Die vorkommende Wurzel kann nach ϑ entwickelt werden; für den anderen Umkehrpunkt ergibt sich dann der Wert:

$$\alpha = -\vartheta - \frac{f''(0)}{3\, f'(0)}\, \vartheta^2$$

Gemäss der Definition von ε ist also:

$$\varepsilon = -\frac{f''(0)}{3\, f'(0)}\, \vartheta^2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (19)$$

der Form nach mit (4) und (10) übereinstimmend. Die Asymmetrie der kleinen Schwingungen ist also allgemein dem Quadrate der Amplitude proportional; und in der That lassen sich die beobachteten Curven Fig. 2, 5 und 6 auch ungezwungen so verlängern, dass sie im Anfangspunkte die Abscissenaxe berühren.

Zwischen ε und der durch (17) gegebenen Asymmetrie der Ablenkungen folgt jetzt eine einfache Beziehung.

Schreiben wir statt (17) zur Abkürzung:

$$\beta = m\,\Delta + n\,\Delta^2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (20)$$

so wird

$$\varepsilon = \frac{2}{3}\,\frac{n}{m^2}\,\vartheta^2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (21)$$

Nach dieser Formel würde allgemein für kleine Schwingungen deren Asymmetrie berechnet werden können, wenn die asymmetrischen Ablenkungen gemessen und in der Form (20) dargestellt sind.

In den vorliegenden *Beobachtungen* ist auch bereits die Gelegenheit zur Prüfung der Beziehung (21) zwischen den asymmetrischen Schwingungen und Ablenkungen gegeben. Das in der Gleichung (14) vorkommende δ hängt mit Δ von (20) so zusammen, dass

$$\Delta = l\delta$$

Zwischen den Coefficienten beider Gleichungen gilt daher:

$$m\,l = \mu\,;\ n\,l^2 = \nu$$

und aus (21) wird:

$$\varepsilon = \frac{2}{3} \cdot \frac{\nu}{\mu^2} \vartheta^2 \ldots \qquad (22)$$

In Anknüpfung an (14) wurde auf pag. 707 bereits erwähnt, dass μ *und* ν aus den Ablenkungen zu berechnen waren, wenn auch damals nur die Werte von μ angegeben und gebraucht wurden. Aus den beiden damaligen Beobachtungsreihen folgte $\nu = 65{,}6$ bezw. 241 Scalenteile oder im Bogenmass = 0,01003 bezw. 0,0369 gr.$^{-2}$ Daraus folgt im Bogenmass $2\nu/3\mu^2 = 1{,}89$ bezw. 2,6. Durch Einsetzung in (22) kann ε berechnet und mit den beobachteten Werten verglichen werden. Eine *gute* Uebereinstimmung ist nach den Voraussetzungen *dieses* Abschnittes nur für sehr kleine Amplituden zu erwarten. Es ergibt sich z. B. bei der ersten Reihe von Schwingungsbeobachtungen:

Für ϑ =	ε ber. nach (22)	ε beobachtet.
0,04771	0,0043	0,0031
3859	28	21
2856	16	12
2047	0,00079	0,00060
1480	41	40

Wie vorauszusehen, findet sich also bei grösserer Amplitude eine erhebliche Abweichung zwischen den aus der Asymmetrie der Ablenkun-

gen berechneten und den beobachteten Werten von ε. In der That würde die Beibehaltung eines weiteren Gliedes in der MAC LAURIN'schen Reihe Gl. (15) und in der Entwicklung von (18) zur Folge haben, dass in (17) bezw. (19) noch ein Glied met Δ^3 bezw. ϑ^3 auftreten müsste; dasjenige in (19) würde von der Integration her mit dem Nenner 4 behaftet sein, sodass auch in (21) ein weiteres Glied mit einem anderen Coefficienten hinzutreten würde. In dieser Weise müsste für grössere Amplituden die Theorie abgeändert werden.

Für kleine Amplitude ergibt sich aber in den Werten 0,00041 berechnet, 0,00040 beobachtet eine sehr befriedigende Bestätigung des in (21) ausgedrückten Zusammenhanges zwischen Asymmetrie der Ablenkungen und der Schwingungen.

VI.

SCHLUSSFOLGERUNGEN.

Man kann also für asymmetrische Schwingungen von grösseren Amplituden für jeden einzelnen Fall solche Theorieen aufstellen, wie in Abschnitt I Gl. 1—3, III 6—9 geschehen ist, oder aber auch allgemein für kleine Amplituden wie in V; 18 u. 19, woraus I Gl. 4 und III Gl. 10 als Specialfälle folgen; dadurch kann man die Asymmetric der Schwingungen aus anderen Daten der betreffenden Anordnung berechnen. Andererseits kann man auch, wie in V Gl. 14—17, aus Messung der asymmetrischen Ablenkungen nach 20, 21 diejenige kleiner Schwingungen berechnen. In den vorstehend untersuchten Fällen, in denen die Asymmetrie *absichtlich* vergrössert wurde, ergab sich gute Uebereinstimmung der Theorieen und der Beobachtungen. In den meisten Fällen, die sich *von selbst* darbieten, wird die Asymmetrie kleiner sein, und es wird daher a fortiori auf Grund analoger theoretischer Ueberlegungen die Grösse der Asymmetrie sich hinreichend sicher vorausberechnen oder auch die an Nullpunktsbestimmungen aus Umkehrpunkten wegen der Asymmetrie anzubringende Correktion angeben lassen.

Bei der Anwendung der Wage auf die Bestimmung der Gravitations-Constante, wie sie z. B. von KRIGAR-MENZEL und dem Einen von uns

ausgeführt werden ist [1]), liegen die Verhältnisse ganz analog dem in III und IV behandelten Falle. Die Rechnung ergiebt, dass die Asymmetrie der Schwingungen verschwindend klein war, wie von vorneherein darnach zu vermuten, dass der Abstand der Attraktionscentren der gravitirenden Massen, dem R der Formeln 9 und 10 entsprechend, gross war (nämlich mehr als 1 m.)

Den asymmetrischen ähnliche Schwingungen werden auch vorkommen bei der Wärmebewegung der Atome derjenigen festen Elemente, welche Ausnahmen vom DULONG-PETIT'schen Gesetz bilden, wie wenigstens nach der Erklärung dieser Ausnahmen [2]) anzunehmen ist. Die von der Nachbaratomen ausgeübten Kräfte sind dabei die Ursache, dass die durch die Entfernung des betrachteten Atomes aus seiner Gleichgewichtslage erweckten Kräfte nicht einfach als „elastische" anzusehen sind.

Dieser Fall verdient noch eine besondere Berücksichtigung.

Physikal. Inst. d. Univers. Marburg i. H., und Greifswald; im August 1901.

---

[1]) F. RICHARZ u. O. KRIGAR-MENZEL, Anh. z. d. Abh. d. Akad. d. Wiss., Berlin 1898 bei GEORG REIMER.

[2]) F. RICHARZ, Wied. Ann. 48, p. 708, 1893; 67, p. 704. 1899; Naturw. Rdsch. 15 p. April, 1900.

EINE GLEICHUNG FÜR DEN OSMOTISCHEN DRUCK IN CONCENTRIRTEN LÖSUNGEN

VON

C. H. WIND.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Versuch gemacht, eine Gleichung für den osmotischen Druck, welche auf concentrirte Lösungen anwendbar wäre, herzuleiten und zu prüfen. Ich nehme bei der Herleitung die Betrachtungen VAN DER WAALS', wo dieser in einer seiner spätern Abhandlungen [1]) die Zustandsgleichung eines Systems zusammengesetzter Moleküle von endlicher Grösse in einfacher Weise herleitet, zum Muster, indem ich, der Hauptsache nach, soweit als möglich ist demselben Gedankengang folge.

Man denke sich ein System S von Molekülen M in gelöstem Zustande und dasselbe von einer unendlich dünnen Wand umgeben, welche das Lösungsmittel ungehindert durchlässt, das Gelöste hingegen vollkommen zurückhält. Es übe diese Wand auf das System S einen normalen Druck N aus, welchen wir als den osmotischen Druck der Lösung bezeichnen können.

Jedes Molekül M sei ferner ein System zusammenbleibender Massenpunkte m.

Der Virialsatz, auf das ganze System angewendet, lautet

$$\Sigma \frac{1}{2} m \mathfrak{v}^2 = \frac{1}{4} \frac{d^2 \, \Sigma \, m \mathfrak{r}^2}{dt^2} - \frac{1}{2} \Sigma \, \mathfrak{r} \, \mathfrak{F}, \qquad 1)$$

wo t die Zeit, m die Masse eines Massenpunktes, $\mathfrak{r}$ den von einer belie-

---

[1]) J. D. V. D. WAALS. — *Versl. K. A. v. W. Amsterdam* 7, S. 160, 1898.

bigen Ursprung nach demselben gezogenen Radius-Vektor, $\mathfrak{v}$ die Geschwindigkeit des Massenpunkts und $\mathfrak{F}$ die auf denselben wirkende Totalkraft bezeichnet.

Im stationären Zustande des Systems verschwindet der Differentialquotient.

Wenn man sich auf der rechten Seite der Gleichung die auf die Massenpunkte jedes einzelnen Moleküls bezüglichen Glieder summirt und zu diesem Zwecke $\mathfrak{r}$ durch $\bar{\mathfrak{r}} + \mathfrak{r}_r$ ersetzt denkt, wo $\bar{\mathfrak{r}}$ das $\mathfrak{r}$ des Schwerpunkts des Moleküls und $\mathfrak{r}_r$ den Radius-Vektor des einzelnen Massenpunkts in Bezug auf jenen Schwerpunkt bezeichnet, so kann man, für den stationären Zustand, statt 1) schreiben:

$$\Sigma \frac{1}{2} m\mathfrak{v}^2 = -\frac{1}{2} \Sigma (\bar{\mathfrak{r}} \Sigma \mathfrak{F}) - \frac{1}{2} \Sigma \Sigma \mathfrak{r}_r \mathfrak{F}. \qquad 2)$$

Man kann den Virialsatz auch auf jedes einzelne Molekül anwenden und nachher die entsprechenden Gleichungen addiren. Für den stationären Zustand erhält man so:

$$\Sigma \Sigma \frac{1}{2} m\mathfrak{v}^{r2} = -\frac{1}{2} \Sigma \Sigma \mathfrak{r}_r \mathfrak{F}. \qquad 3)$$

Subtrahirt man dann diese Gleichung von der vorhergehenden, so kommt:

$$\Sigma \frac{1}{2} m \bar{\mathfrak{v}}^2 = -\frac{1}{2} \Sigma (\bar{\mathfrak{r}} \Sigma \mathfrak{F}). \qquad 4)$$

Es handelt sich jetzt darum, den Virialwert, welcher die rechte Seite dieser Gleichung bildet, für die auf das System wirkenden Kräfte verschiedener Art zu bestimmen.

Wir wollen dabei einen etwaigen Einfluss der Schwere von unsern Betrachtungen ausschliessen.

Der Wanddruck N liefert bekanntlich den Betrag $\frac{3}{2} NV$, wo V das Gesammtvolum des Systems S oder, wenn wir sofort voraussetzen dass eine molekulare Menge der gelösten Substanz vorhanden ist, das Molekularvolum des Gelösten bezeichnet.

Die gegenseitige Anziehung aller Massenpunkte m hat für die einzelnen Moleküle nur in unmittelbarer Nähe der Wand eine Resultante,

und zwar ist dieselbe normal nach innen gerichtet und liefert sie zum Virial einen Beitrag $N_1 V$, wo N_1 die Form $\frac{a}{V^2}$ hat, mit $a = \text{Const}$.

Auch die Anziehung, welche das Lösungsmittel auf die Massenpunkte m ausübt, hat für die einzelnen Moleküle nur in der Nähe der Wand eine Resultante und zwar eine, welche normal nach aussen gerichtet ist und zum Virial einen Betrag $-N_2 V$ liefert, wo N_2 einerseits der Dichte der gelösten Substanz proportional und daher dessen Molekularvolum verkehrt proportional, andererseits dem Dichtenunterschied des Lösungsmittels auf beiden Seiten der Wand proportional gesetzt und mithin in der Form $\frac{\varkappa (d - d')}{V}$ geschrieben werden kann, wenn d die Dichte des reinen und d' die des die Moleküle M enthaltenden Lösungsmittels und $\varkappa$ eine Constante bezeichnet.

Ferner haben wir dann die bei den Zusammenstössen der Teilchen wirkenden Kräfte zu berücksichtigen, und zwar in erster Linie die von den Molekülen des Lösungsmittels ausgeübten Stosskräfte.

Diese letztern kann man — wenn man Durchschnittswerte über gewisse, allerdings kleine, Zeitstrecken betrachtet — zusammensetzen zu einem Drucke, welchen das Lösungsmittel von allen Seiten *gleichmässig* auf die Oberfläche der einzelnen Moleküle ausübt und welcher also für jedes einzelne Molekül eine Resultante $\Sigma \mathfrak{F}$ gleich Null hat. Diese Stosskräfte werden mithin keinen Beitrag zum gesuchten Virialwert liefern.

Es erübigt daher noch nur das Virial $\Sigma (\bar{\mathfrak{r}} \Sigma \mathfrak{F})$ der bei den Zusammenstössen zwischen den Molekülen M unter sich wirkenden Kräfte zu ermitteln, da doch die zwischen den Massenpunkten eines einzelnen Moleküls wirkenden Stosskräfte offenbar zum gesuchten Virialwert nichts beibringen können. Nun ist es aber klar dass das Virial $\Sigma \Sigma \mathfrak{r} \mathfrak{F}$ jener zwischen den Molekülen M wirkenden Stosskräfte für das ganze System S verschwindet, weil sich an jedem Zusammenstoss Paare von Massenpunkten beteiligen, welche entgegengesetzte Kräfte erleiden und sich im Augenblicke des Stosses am nämlichen Orte befinden und daher einen gleichen Wert für $\mathfrak{r}$ ergeben. Da aber

$$\Sigma \Sigma \mathfrak{r} \mathfrak{F} = \Sigma (\bar{\mathfrak{r}} \Sigma \mathfrak{F}) + \Sigma \Sigma \mathfrak{r}_r \mathfrak{F}$$

und mithin für die hier betrachteten Kräfte

$$\Sigma (\bar{\mathfrak{r}} \Sigma \mathfrak{F}) = - \Sigma \Sigma \mathfrak{r}_r \mathfrak{F}$$

ist, kann man nun anstatt $-\Sigma\,(\overline{\mathfrak{r}\,\Sigma\,\mathfrak{F}})$ auch zunächst $-\Sigma\,\Sigma\,\mathfrak{r}_r\,\mathfrak{F}$ ermitteln und den dabei zu erhaltenden Betrag mit entgegengesetztem Vorzeichen in Rechnung bringen. Letzterer Virialwert ergiebt sich aber durch folgende Ueberlegung [1].

Es übt die gelöste Substanz auf jede Fläche im Innern des Systems durch ihre Molekularbewegung einen Druck $N + N_1 - N_2$ aus, d. h. es wird durch jede Flächeneinheit, der Molekularbewegung des Gelösten zufolge, in der Zeiteinheit eine normal zur Flächeneinheit gerichtete Bewegungsmenge von dem Betrage $N + N_1 - N_2$ hindurchbefördert. Betrachten wir nun ein einziges Molekül M und wollen wir die Bewegungsmenge berechnen, welche demselben durch die Stösse der Nachbarmolekeln M von aussenher mitgeteilt wird, so haben wir darauf zu achten dass einerseits die Angriffspunkte der Stösse in der Oberfläche des Moleküls liegen, andererseits aber die Zusammenstösse schon dann erfolgen, als die Schwerpunkte der Nachbarmoleküle M eine Oberfläche erreichen, welche nicht die erwähnte Oberfläche des Moleküls selber, sondern eine mit derselben gleichförmige und homocentrische, linear aber zweimal so grosse ist. Letztere Oberfläche wollen wir, der Kürze halber, die „Stossfläche" der Molekel nennen. Die Kräfte, welche bei den jetzt betrachteten Stössen das Molekül in seiner *Oberfläche* angreifen, können also als das Resultat des durch die Nachbarmoleküle M auf die gesamte *Stossfläche* ausgeübten Druckes aufgefasst werden. Da aber die Stossfläche der Molekel viermal so gross ist wie deren Oberfläche, würde also der Virialwert, um den es sich jetzt handelt, das mit 4 multiplizirte Produkt des dreifachen Druckes $3\,(N + N_1 - N_2)$ in das Eigenvolum der gelösten Substanz sein und mithin, wenn b das vierfache gesamte Eigenvolum bezeichnet, durch

$$3\,(N + N_1 - N_2)\,b$$

oder, wenn man ferner ähnliche Betrachtungen anstellt wie Van der Waals a. h. O., durch

$$3\,(N + N_1 - N_2)\left(b + \beta_1\,\frac{b^2}{V} + \beta_2\,\frac{b^3}{V^2}\right)$$

ausgedrückt werden können.

---

[1]) Es sind die hier zunächst folgenden Betrachtungen wesentlich verschieden von den von v. d. Waals l. c. S. 162 angestellten, welche mir übrigens bisher nicht ganz klar geworden sind.

Es ist dann aber noch keine Rücksicht auf die Anwesenheit des Lösungsmittels genommen; vielmehr ist stillschweigend vorausgesetzt worden dass die Umgebung eines jeden Moleküls M dem Zutritt der Nachbarmolekülen M vollständig offenliegt. Letzteres ist aber keineswegs der Fall und zwar wird eben die Anwesenheit der Moleküle des Lösungsmittels zur Folge haben dass fortwährend nur ein sehr beschränkter Teil der Oberfläche eines jeden Moleküls den Stössen der Nachbarmolekeln M ausgesetzt ist und dass daher die thatsächlich erfolgenden Zusammenstösse der betrachteten Art nur einen Bruchteil der sonst möglichen bilden. Mithin wird auch das Virial der zugehörigen Strosskräfte nur einen Bruchteil des soeben gefunden Wertes erreichen. Welchen Bruchteil dieses sein wird, liesse sich wohl kaum mit mathematischer Strenge ermitteln; offenbar wird er aber in engem Zusammenhang stehen mit dem Bruchteil, den das Eigenvolum der gelösten Substanze, dem ganzen Volum der Lösung gegenüber, bildet, folglich mit dem Verhältnis $\frac{b}{V}$. Wir wollen die naheliegende Annahme machen dass man für den betreffenden Bruchteil einen Ausdruck von der Form.

$$\theta \frac{b}{V}\left(1 + \varphi \frac{b}{V} + \chi \frac{b^2}{V^2} \cdots\right)$$

setzen kann, wo $\theta, \varphi, \chi \ldots$ gewisse Constanten bezeichnen. Dadurch nimmt der Virialwert $-\Sigma \Sigma \mathfrak{r}_{r'} \mathfrak{F}$ die Form

$$3(N + N_1 - N_2)\, b\left(1 + \alpha \frac{b}{V} + \beta \frac{b^2}{V^2} \cdots\right) \theta \frac{b}{V}\left(1 + \varphi \frac{b}{V} \cdots\right)$$

oder *in erster Annäherung* die Form

$$3(N + N_1 - N_2)\, \theta \frac{b^2}{V}$$

an und wird diesem Ausdruck der uns noch fehlende Beitrag zum Virialwert $-\Sigma(\bar{\mathfrak{r}} \Sigma \mathfrak{F})$ entgegengesetzt gleich sein.

Setzen wir jetzt die gefundenen Werte in die rechte Seite der Gl. 4), und für die linke Seite daselbst den bekannten Ausdruck $\frac{3}{2} RT$ ein, so kommt die Gleichung

$$RT = \left(N + \frac{a}{V^2} - \frac{\alpha(d - d')}{V}\right)\left(V - \theta \frac{b^2}{V}\right),$$

wo wir noch $\alpha(d - d')$ durch $\alpha d\left(1 - \frac{V - \varepsilon b}{V}\right)$ oder, wenn wir anstatt des Produktes $\alpha d \varepsilon b$ die neue Constante a' einführen, durch $\frac{a'}{V}$ ersetzen wollen. Schliesslich erhalten wir also die Gleichung

$$RT = \left(N + \frac{a - a'}{V^2}\right)\left(V - \theta\frac{b^2}{V}\right) \tag{5}$$

als eine erste Erweiterung des VAN 'T HOFFschen Gesetzes.

Bei einer grossen Uebereinstimmung dieser Gleichung mit der bekannten Zustandsgleichung VAN DER WAALS' für einen einheitlichen Körper springen doch augenblicklich zwei wesentliche Unterschiede ins Auge. Erstens findet sich hier an Stelle der bei VAN DER WAALS immer positiven Constanten a eine Constante $a - a'$, welche auch negativ ausfallen könnte, und zweitens enthält das Volumcorrectionsglied ein V im Nenner, wodurch es viel später eine Rolle zu spielen anfängt als bei VAN DER WAALS.

Es liessen sich vielleicht in der Literatur zahlreiche Versuchsdaten auffinden, welche man zur Prüfung der Gleichung 5) verwenden könnte; ich will mich jetzt aber in dieser Beziehung auf nur zwei Untersuchungen aus den letzten Jahren beschränken.

Es hat in VAN 'T HOFFS Jubelband THOMAS EWAN [1]) einen Versuch gemacht, auf empirischem Wege zu einer Zustandsgleichung für concentrirtere Lösungen zu kommen. Er hat dabei die Gefrierpunktserniedrigungen von concentrirten Lösungen von Rohrzucker in Wasser bestimmt und übrigens, teilweise aus seinen eigenen, teilweise aus Anderer Beobachtungen, die Verdünnungswärme und weitern Grössen hergeleitet, deren Kenntnis zur Berechnung des osmotischen Drucks aus der Gefrierpunktserniedrigung erforderlich ist. Obgleich der Autor selber sich hauptsächlich mit der Aenderung [2]) des osmotischen Drucks nach der Temperatur beschäftigt und nur diese Aenderung aus seinen Beobach-

---

[1]) THOMAS EWAN. — *Zeitschr. f. physik. Ch.* 31, S. 22, 1899.

[2]) EWAN weist nach dass die aus seinen Versuchsdaten hervorgehenden Werte von $\frac{dN}{dT}$ sich ganz gut der Formel

tungszahlen hergeleitet hat, war es doch leicht, aus jenen Daten auch den osmotischen Druck selbst zu berechnen. Das Resultat dieser Rechnung findet sich in der 5 Columme der nachstehenden Tabelle. Von den gefundenen Zahlen ausgehend habe ich die Werte θb^2 und $a - a'$ berechnet, welche man in Gl. 5) einzusetzen hat, wenn die aus den Experimenten hervorgehenden Werte des osmotischen Druckes diese Gleichung, welche man auch so schreiben kann:

$$N = \frac{RT}{V - \frac{\theta b^2}{V}} - \frac{a - a'}{V^2}, \qquad 6)$$

möglichst gut erfüllen sollen. Es wurde so gefunden

$$\theta b^2 = 1{,}23 \,.\, 10^5 \text{ cm}, \; a - a' = -7{,}1 \,.\, 10^6 \text{ kg. cm}^4.$$

Die Werte, welche die Gleichung 6) nach der Einführung dieser Constanten für N ergiebt, findet man in der 7 Col. der Tabelle zusammengestellt. Zum Vergleich sind nebenan, in die 6 Spalte, die sich aus der einfachen VAN 'T HOFFschen Gleichung ergebenden Werte eingetragen worden und in die 8 und 9 Spalte die Differenzen der beiden erwähnten theoretischen Werte, verglichen mit den aus den Versuchsdaten berechneten.

Die 3 und 4 Columme enthalten die Werte beider Correctionsglieder; vergleicht man sie mit der 2 und 5 Col., beziehungsweise, so springt sofort die erhebliche Grösse in 's Auge, welche jene Glieder annehmen.

$$\frac{dN}{dT} = \frac{R}{V - \frac{V - V_w}{m}}$$

anschliessen, wo V_w das Eigenvolum der Wassermenge ist, welche ein Mol der gelösten Substanz enthält, und m das Gewichtsverhältnis des Lösungswassers zur gelösten Substanz.

Ein Uebelstand bei den EWAN'schen Betrachtungen scheint mir darin zu liegen dass die experimentell kaum genügend genau bestimmte Verdünnungswärme bei der Berechnung von $\frac{dN}{dT}$ stark ins Gewicht fällt, während dieselbe bei der Berechnung von N selbst eine viel geringere Rolle spielt.

Tabelle I. $T = 273 + 14$.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Concentration in %	V in cm^3	$\frac{\theta b^2}{V}$	$\frac{a - a'}{V^2}$ in $\frac{kg}{cm^2}$	N in $\frac{kg}{cm^2}$ nach :			Δ_{6-5}	Δ_{7-5}
				Ewans Daten	$N = \frac{RT}{V}$	Gl. 6)		
22,96	1357,6	90,6	— 3,85	**22,96**	17,93	**23,06**	— 5,03	0,10
30,14	1004,1	122,5	— 7,04	**34,69**	24,25	**34,66**	— 10,44	— 0,03
34,70	854,8	143,9	— 9,72	**44,16**	28,47	**43,97**	— 15,69	— 0,19
35,98	820,4	150,0	— 10,55	**46,89**	29,68	**46,87**	— 17,21	— 0,02
41,92	685,9	179,4	— 15,10	**62,95**	35,50	**63,05**	— 27,45	0,10

Man sieht dass die Uebereinstimmung zwischen den Spalten 5 und 7 eine sehr befriedigende ist, wenn auch noch eine kleine systematische Abweichung vorhanden zu sein scheint. Es stellt sich also heraus dass eine Gleichung wie 6) mit ihren zwei Constanten im Stande ist, die aus dem Experimente hervorgehenden Werte des osmotischen Druckes in den untersuchten sehr concentrirten Rohrzuckerlösungen mit beträchtlicher Genauigkeit darzustellen. Wichtig ist es aber jetzt nachzusehen wie sich die gefundenen Werte der Constanten $a - a'$ und θb^2 ihrer theoretischen Bedeutung gegenüber verhalten. In dieser Beziehung bemerken wir zunächst dass das negative Vorzeichen von $a - a'$ hinweist auf eine verhältnismässig grosse Rolle, welche die Anziehung zwischen dem Wasser und der gelösten Substanz hier zu spielen scheint und dass die Grössenordnung dieser Constanten (vgl. die 4 und 5 Spalte der Tabelle) plausibel ist. Etwas tiefer können wir auf die andere Constante θb^2 eingehen, da wir auf anderem Wege eine rohe Schätzung wenigstens der Constante b machen können. Bekanntlich kann man letztere auf etwa $\frac{2}{3}\pi$-mal das Molekularvolum der reinen Substanz in flüssigem oder festem Zustande veranschlagen. Da nun dieses Molekularvolum für Rohrzucker $\pm$ 216 cm^3 beträgt, würde b^2 auf ungefähr 2.10^5 abzuschätzen sein, woraus sich ergäbe dass das θ unsrer Theorie für den Fall der Rohrzuckerlösung einen Wert von

nahe 0,6 hätte. Es scheint mir, dass dieser Wert keineswegs verstösst gegen die Bedeutung, welche der Constante θ beigelegt wurde.

Eine zweite Versuchsreihe, an die ich die Gl. 5) oder 6) prüfen werde, ist der Doctorarbeit [1]) „Ueber die Cadmiumamalgame und ihr electromotorisches Verhalten" von H. C. Bijl entnommen, und zwar sind es die Werte, welche dieser Forscher für die electromotorische Kraft des Elementes

Cd-Amalgam 1 | $CdSO_4$-Lösung | *Cd*-Amalgam 2

bei drei verschiedenen Temperaturen (25, 50 und 75° C.) und wechselnder Concentration des zweiten Amalgampoles beobachtet hat.

Durch thermodynamische Betrachtungen, auf deren Mitteilung ich hier der Kürze halber verzichte, kann man folgenden Ausdruck für die electromotorische Kraft des genannten Elementes herleiten:

$$10^4 \, n \, \varepsilon \, E = \int_{V_1}^{V_2} N dV - \left[x \, N \frac{dV}{dx} \right]_1^2 \qquad 7)$$

Es bezeichnet darin:

E den Potentialwert, in Millivolt, des zweiten Amalgampoles in Bezug auf den ersten;

ε die Ladung, in Coulomb, eines Gramions *Cd*, d. h. also 2×96540;

n die Zahl der Atome in der im Quecksilber gelösten *Cd*-Molekel — wir wollen diese Zahl versuchsweise der Einheit gleich setzen;

N den osmotischen Druck des *Cd* im Amalgame;

V das Molekularvolum (Lösungsvolum eines Gramatoms) des *Cd* im Amalgame;

x die Zahl der *Hg*-Atome, welche in dem Amalgame auf einem Atom *Cd* kommen.

Es sind mir leider keine Dichtebestimmungen des *Cd*-Amalgams bekannt und es fehlt mir daher die genaue Kenntnis von V und $\frac{dV}{dx}$, welche zur exakten Anwendung der Gleichung 7) notwendig wäre.

---

[1]) H. C. Bijl. — De cadmiumamalgamen en hun electromotorisch gedrag. Proefschrift, Amsterdam, 1901.

Ich werde dieser Schwierigkeit vorläufig dadurch abzuhelfen suchen dass ich voraussetze dass $V = v + xv_0$ ist, wo v_0 das Atomvolum des reinen Quecksilbers bezeichnet, und dass dann v von x unabhängig und dem Werte gleich ist, welchen man durch Extrapolation aus der den LANDOLTschen Tabellen entnommenen Formel

$$v = \frac{112,4}{7,989}\left[1 + 0,000\,170\,(t - 318)\right]$$ [1]

für die Versuchstemperaturen 25, 50 und 75° C erhält. Es wird dabei in der Gleichung 7) das Glied $\frac{dV}{dx}$ einfach gleich v_0.

Setzen wir jetzt in Gl. 7) den Wert von N nach der Gleichung 6) ein und schreiben wir $V - v$ anstatt xv_0, so kommt (mit $n = 1$) dann:

$$10^4 \varepsilon E = \left[\frac{1}{2} RT\, l(V^2 - \theta b^2) + \frac{a - a'}{V} - \frac{RTV(V - v)}{V^2 - \theta b^2} + \right.$$
$$\left. + \frac{(a - a')(V - v)}{V^2}\right]_1^2 .$$

Bei Entwickelung zweier Glieder nach Potenzen von $\frac{\theta b^2}{V^2}$ und Vernachlässigung der zweiten und höhern Potenzen dieser Grösse, der Einheit gegenüber, erhält man dann weiter

$$10^4 \varepsilon E = \left[RT\left(lV + \frac{v}{V}\right) + \frac{2V - v}{V^2}(a - a') - \right.$$
$$\left. - \frac{RT\left(\frac{3}{2}V - v\right)}{V^3}\theta b^2\right]_1^2 . \qquad 8)$$

Denkt man sich nun, wie bei BIJLS Versuchen, den ersten Amalgampol unverändert und den zweiten variirt, so kann man also für die EMK des Elementes setzen:

---

[1]) Die Zahl 112,4 ist das von BIJL benutzte Atomgewicht des *Cd*, 7,989 das Spez. Gew. bei 318° und 0,000170 der kubische Ausdehnungscoëfficient des flüssigen *Cd* nach LANDOLTS Tabellen.

$$E_B = \frac{RT}{10^4\varepsilon}\, lV + \frac{1}{10^4\varepsilon}\Big[RT\frac{v}{V} + \frac{2V - v_1}{V^2}(a - a') - \\ - \frac{RT\left(\frac{3}{2}V - v\right)}{V^3}\theta b^2\Big] + C_T, \quad 9)$$

wo V sich jetzt auf das veränderliche Amalgam bezieht und C_T eine von der Temperatur abhängige Constante ist. Hiermit haben wir einen Ausdruck erhalten, welcher sich an den Versuchsergebnissen sofort prüfen lässt mit Hülfe der Tabelle II a. f. S. Ich habe diese Prüfung nicht bis auf die festen Amalgame ausgedehnt, weil sich diese voraussichtlich wohl kaum in unsere Theorie zurechtfinden werden.

Man findet also in der 1 Col. der Tabelle die Versuchstemperatur, in der 2 die Concentration des *Cd* im Amalgame, in Atomprozenten ausgedrückt, und in der 3 die von Bijl beobachteten Werte der *E M K.* Da bei jeder der drei Versuchsreihen der eine Pol unverändert geblieben [1]), bekommt man Zahlen welche von diesem Pole nicht abhängig sind, wenn man in jeder Versuchsreihe die Differenz der einzelnen Werte gegen den ersten Wert in der Reihe nimmt. Die so erhaltenen Zahlen, welche die *E M K* der einzelnen Amalgame, wenn gegen ein Amalgam von 1,99 Atom-% *Cd* geschaltet, zum Ausdruck bringen, findet man in Col. 4, während in Col. 5 und 6 die Werte zusammengestellt sind, welche sich für ebendieselben electromotorischen Kräfte berechnen lassen, einerseits nach der bekannten einfachen Gleichung

$$E_B = \frac{RT}{10^4\varepsilon}\, lV + C_T, \quad 10)$$

anderseits nach der erweiterten Gleichung 9). Für die Constanten $a - a'$ und θb^2 wurden bei der Anwendung der zuletzt erwähnten Gleichung die Werte

$$\theta b^2 = 1055 \text{ cm}, \quad a - a' = -373.10^{11} \text{ dyn. cm}^4$$

benutzt. Dieselben sind aus zwei durch direkte Auflösung zweier Gleichungen erhaltenen Werten durch eine schwache zweckentsprechende Abänderung gewonnen.

---

[1]) Dieser erste Amalgampol scheint in den drei Reihen, unter sich verglichen, allerdings nicht, wie beabsichtigt war, identisch gewesen zu sein.

Tabelle II.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
T	Conc. des *Cd* im variablen Amalgampole, in Atom-%	E_B [1]) (millivolt)	*EMK* des Amalgams, wenn gegen ein 1,99-prozentiges geschaltet, nach:			Δ_{5-4}	Δ_{6-4}
			Bijls Beob.	Gl. 10)	Gl. 9)		
298	1,99	21,77					
"	4,98	9,47	**12,30**	11,75	**12,35**	— 0,55	+ 0,05
323	1,99	27,77					
"	4,98	14,46	**13,31**	12,74	**13,32**	— 0,57	+ 0,01
"	10,13	3,28	**24,49**	22,63	**24,56**	— 1,86	+ 0,07
348	1,99	29,80					
"	4,98	15,49	**14,31**	13,72	**14,28**	— 0,59	— 0,03
"	10,13	3,52	**26 29**	23,82	**26.28**	— 2,47	— 0,01
"	17,53	— 7,44	**37,24**	32,65	**37,22**	— 4,59	— 0 02
"	22,96	— 13,97	**43,77**	36,77	**43,73**	— 7,00	— 0,04

Ein Blick auf den Col. 7 und 8, welche die Abweichungen zwischen den Zahlen der 5 und 6 Col., jenen der 4 gegenüber, enthalten, zeigt sehr deutlich dass es auch hier gelungen, mittels unserer erweiterten Gleichung mit zwei Constanten die bei Anwendung der einfachen Gleichung ganz beträchtlichen Abweichungen auf einen sehr geringen Betrag herabzusetzen, ein zweiter Beleg also für die Brauchbarkeit unsrer Gleichung 6), als Interpolationsformel wenigstens.

Bezüglich der Frage, wie sich die Werte der Constanten a — a' und

[1]) Ich habe nur die in der Tabelle II von Bijls Arbeit vorkommenden Werte benutzt, weil sich in dieser Tabelle im Allgemeinen nur noch geringe Aenderungen der *EMK* nach der Zeit bemerkbar machen. Nur bei den Versuchen mit flüssigen Amalgamen bei 50° geben sich noch beträchtliche Aenderungen dieser Art kund. Ich habe daselbst die am *ersten* Versuchstage (6/5 '01) erhaltenen Werte genommen, weil diese besser als die am letzten Tage (1/6 '01) sich der Theorie anzuschliessen scheinen.

θb^2 in diesem Falle verhalten angesichts ihrer theoretischen Bedeutung, bemerken wir dass $a - a'$ wieder negativ ist und zwar absolut etwas grösser als im Falle des Rohrzuckers, jedoch von der gleichen Grössenordnung. Das Atomvolum des Cadmiums (v) kann ausserhalb der Lösung auf rund 13,5 und daher die VAN DER WAALS'sche Constante b auf $\frac{2\pi}{3}$. 13,5, somit die Grösse b^2 auf rund 784 und θ auf rund 1,4 veranschlagt werden, welch letzterer Wert so weit ich sehe jedesfalls nicht in Widerspruch steht zu der theoretischen Bedeutung von θ.

Alles zusammengenommen scheint mir das Resultat der beiden Prüfungsversuche ein vorläufig recht befriedigendes zu sein und zur weitern Untersuchung der Anwendbarkeit unsrer Gleichung 6) einzuladen.

Groningen, October 1901.

L'INFLUENCE DE L'ÉCLAT DE L'ÉTOILE SUR LE TEMPS DE PERCEPTION ET SUR L'ÉQUATION PERSONNELLE.

PAR

H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.

---

1. L'influence de la grandeur d'une étoile sur le temps observé du passage de cette étoile derrière les fils d'une lunette est connue de tout astronome. On sait que presque tous (peut-être tous) les observateurs notent l'instant du passage d'une étoile faible plus tard que l'instant du passage d'une étoile brillante, qui passe le fil au même moment, mais les lois que suit cette variation de l'équation personnelle, et même sa cause ne sont pas encore suffisamment connues.

En méditant sur ce sujet, je crus découvrir qu'il existe un certain rapport entre l'influence que l'éclat de l'étoile a d'une part sur l'équation personnelle, et d'autre part sur l'intervalle qui s'écoule entre le moment où la lumière de cette étoile, d'abord cachée, vient de frapper la rétine et le moment où l'étoile est distinctement perçue par l'observateur, et il me semblait probable que ce rapport pourrait servir à expliquer du moins en partie le phénomène. Ne trouvant, dans les livres qui étaient à ma disposition, pas d'expériences propres à déterminer cet intervalle, j'ai fait moi-même quelques observations à l'aide d'un appareil bien simple construit à l'observatoire de Leyde.

2. Dans cet appareil le point lumineux est formé par un petit trou percé dans une plaque de cuivre devant la flamme d'une lampe à pétrole. Près de ce trou, dans la direction de l'observateur, se trouve un écran fixé au bout d'un levier, mobile autour d'un axe horizontal, qui par l'effet d'un ressort attaché au levier, laisse le trou à découvert quand il est baissé, et qui le cache quand il est levé et retenu dans cette position par un arrêt.

Une pointe en cuivre au bout du levier ferme un courant en entrant dans une cuvette à mercure, quand l'écran s'abaisse.

Devant l'écran se trouvent deux prismes de Nichol, pouvant tourner autour d'un axe commun, dont l'un est muni d'un cercle divisé, l'autre d'une alidade; ces prismes permettent de diminuer l'intensité lumineuse du point dans une proportion voulue. Dans quelques expériences je me suis encore servi d'un verre gradué formé de deux coins, l'un en verre blanc l'autre en verre noir, mobile dans des coulisses et placé immédiatement devant le trou, afin de diminuer à volonté l'éclat du point lumineux, quand les sections principales des deux Nichols sont parallèles.

Le point lumineux observé à une distance d'environ 30 mètres, à l'aide d'une lunette ordinaire dont l'axe coïncidait avec l'axe des Nichols, se présentait dans le champ de la lunette comme une petite étoile.

Pour régler l'appareil, afin que le point lumineux apparaisse dans la lunette au moment précis où le courant est fermé par la pointe en cuivre entrant dans le mercure, un aide fait baisser très lentement l'écran qui cache le trou et l'arrête sur un signal de l'observateur au moment où celui-ci commence à voir la lumière. Dans cette position de l'écran la cuvette à mercure est levé lentement au moyen d'une vis, jusqu'à ce que le contact entre la pointe et le mercure est établi. Un téléphone intercalé dans le courant fait connaître l'instant exact de la fermeture du courant.

Ce courant agit sur l'un des deux léviers d'un chronographe électrique, tandis qu'un autre courant fermé par l'observateur qui regarde par la lunette met en mouvement le deuxième lévier.

Quand on veut faire une série d'expériences, un aide placé près de l'appareil, manœuvrant le levier à écran, fait, à des intervalles de quelques secondes, paraître l'étoile artificielle, dont l'apparition est enregistré par l'observateur qui regarde par la lunette. Le chronographe reçoit ainsi à chaque apparition deux signaux, l'un de l'appareil au moment précis où la lumière frappe la rétine, et l'autre de l'observateur au moment où il perçoit distinctement l'étoile.

3. L'intervalle entre ces deux signaux (temps de réaction) peut être divisé en trois parties:

1°. le temps écoulé entre l'instant où la lumière frappe la rétine

jusqu'à celui où l'observateur perçoit distinctement l'étoile artificielle (temps de perception).

2°. le temps écoulé entre ce dernier instant et la fermeture du courant enregistreur par l'observateur (temps de retard physiologique, ou temps physiologique)

3°. le temps écoulé entre la fermeture du courant par l'observateur et l'instant où le signal est enregistré sur la bande ou le cylindre du chronographe, diminué du temps nécessaire à enregistrer le signal de l'appareil (temps électrique).

Le temps électrique, qui d'ailleurs est fort petit, restera le même tant que le chronographe et l'intensité du courant ne change pas, mais le temps de perception et le temps physiologique peuvent varier même dans une même série d'observations de la même personne. Ils dépendent e. a. de la sensibilité de l'œil, de la tension d'esprit, de l'état de fatigue etc., et le résultat tiré d'une série d'expériences donne, en faisant abstraction du temps électrique, la somme du temps de perception et du temps physiologique, correspondant aux conditions moyennes de la sensibilité, de la tension d'esprit, de la fatigue etc. de l'observateur pendant cette série.

Quand le même observateur fait successivement, dans les mêmes conditions, deux séries d'observations, en changeant seulement l'éclat de l'étoile artificielle au moyen des Nichols, son temps physiologique moyen, compté toujours depuis l'instant où il perçoit distinctement l'étoile artificielle, ne changera probablement pas ou fort peu. Car quoique l'observateur, au moment où il perçoit distinctement le point lumineux, sache qu'il doit immédiatement enregistrer le phénomène, quelle que soit l'intensité du point, il n'est pas impossible que le mouvement de sa main, nécessaire à la fermeture du courant enregistreur, arrive un peu plus tôt quand l'impression produite par la lumière est fort intense; mais cette variation du temps physiologique sera petite par rapport à la variation du temps de perception, qui dépend entièrement de l'intensité lumineuse.

La différence que présenteront les résultats des deux séries (la distance moyenne des signaux) fera donc connaître exactement, ou à peu de chose près, la variation du temps de perception correspondant à la variation de l'éclat de l'étoile.

4. Déjà en 1886, les astronomes de l'observatoire de Leyde, quelques

autres personnes et moi-même, nous avons fait des expériences de ce genre, dont j'ai communiqué quelques résultats provisoires à l'Académie des Sciences d'Amsterdam: plus tard, en 1897, et encore cette année-ci, je suis revenu à ce sujet, pour mieux étudier le phénomène.

Il était d'abord nécessaire de savoir de quelle manière il fallait déduire, d'une série d'observations, la valeur la plus probable de l'intervalle qui sépare les deux signaux, correspondante aux conditions moyennes de l'observateur pendant cette série.

Il est évident que les déviations des distances observées de cette valeur la plus probable, ne peuvent suivre la loi ordinaire des erreurs accidentelles. Car tandis que l'inattention, la diminution de la sensibilité de l'œil, la fatigue etc., peuvent causer de fort grandes déviations positives, les déviations négatives doivent rester toujours dans des limites beaucoup plus restreintes, puisqu'il est impossible que le signal enregistré par l'observateur précède le signal enregistré par l'appareil.

Pour déterminer la loi de ces déviations ou de ces erreurs, je me suis servi de 4 longues séries d'observations (plus de 300 dans chacune d'elles) pendant lesquelles la lumière ne variait pas. Afin de ne pas trop me fatiguer et de ne pas trop changer la sensibilité de mon œil, je me suis reposé un instant chaque fois après cent observations.

Différentes tentatives pour établir une formule, qui pût représenter les écarts dans les observations d'une même série, restèrent d'abord sans succès, mais enfin je me suis arrêté aux considérations suivantes:

1°. Il existe pour l'intervalle qui sépare les deux signaux (temps de réaction) une valeur minimum t_0, correspondant au maximum de sensibilité de l'œil et de tension d'esprit, et au minimum de fatigue, et on peut considérer comme valeurs observées, non les intervalles t_1, t_2 etc., déduits immédiatement des lectures du chronographe, mais les différences $t_1 - t_0$, $t_2 - t_0$.

2°. On peut considérer comme erreur de cette valeur observée, non la différence qu' il y a entre ces quantités $t - t_0$ et leur valeur la plus probable $T - t_0$, mais leur rapport $\frac{t - t_0}{T - t_0}$, ou bien le logarithme de ce rapport $\log(t - t_0) - \log(T - t_0)$, qui sera compris entre $-\infty$ et $+\infty$.

Je fais ensuite l'hypothèse que ces erreurs, $\log(t - t_0) - \log(T - t_0)$, suivent la loi ordinaire des erreurs accidentelles. Cette hypothèse est en harmonie avec la loi psycho-physique de Fechner.

La valeur la plus probable T sera donc déterminée par la formule :

$$log\,(T-t_0) = \frac{1}{n}\,[log\,(t-t_0)],$$

ou

$$T-t_0 = \sqrt[n]{(t_1-t_0)\,(t_2-t_0)} \ldots\ldots$$

Il est encore évident que deux intervalles observés, $t_p < t_0$ et $t_q > t_0$, seront également probables quand

$$\frac{t_p-t_0}{T-t} = \frac{T-t_0}{t_q-t_0}.$$

5. Pour vérifier cette hypothèse par les séries d'observations mentionnées, il faut d'abord indiquer la valeur de t_0 pour chaque série. On peut y arriver de la manière suivante.

On détermine approximativement la valeur la plus probable T, en rangeant les n intervalles obvervés t_1, t_2 etc. dans une série par ordre de grandeur, et en prenant celui qui se trouve au milieu, ou bien celui dont le numéro d'ordre est $\frac{1}{2}\,(n+1)$. Cette valeur étant trouvée, on choisit dans cette même série deux quantités t_p et t_q dont les numéros d'ordre sont également distants du numéro d'ordre de t_0, et qui seront donc également probables; la valeur de t_0 sera alors trouvée par la formule:

$$\frac{t_p-t_0}{T-t_0} = \frac{T-t_0}{t_q-t_0},\ ou\ t_0 = \frac{t_p\,t_q - T^2}{t_p + t_q - 2\,T}.$$

Afin que cette valeur ne soit pas trop inexacte, il faut choisir t_p et t_q à une assez grande distance de T, sans prendre toutefois les valeurs extrêmes de la série. On peut encore se servir de plusieurs paires de t_p et t_q et prendre la moyenne de toutes les t_0.

Introduisant cette quantité t_0, on obtient la valeur la plus probable T, par la formule

$$log\,(T-t_0) = \frac{1}{n}\,[log\,(t-t_0)].$$

avec une précision beaucoup plus grande que par le premier procédé, et au besoin on peut de nouveau déterminer une valeur plus exacte de t_0. Toutefois l'erreur de t_0 pourra être assez grande, mais heureusement elle n'entre que pour une faible partie dans la valeur de T.

En différentiant la dernière formule par rapport à T et t_0, on obtient:

$$\frac{dT}{dt_0} = \frac{1}{n}\left[1 - \frac{T - t_0}{t - t_0}\right].$$

D'après notre hypothèse on trouve, parmi un grand nombre d'observations, pour chaque valeur $\frac{T - t_0}{t - t_0} = 1 + a$ une autre valeur $\frac{T - t_0}{t - t_0} = \frac{1}{1 + a}$, et en formant la somme de ces deux valeurs, et en l'introduisant dans la somme des n termes

$$\left[1 - \frac{T - t_0}{t - t_0}\right],$$

on obtient:

$$dT = -\frac{1}{n}\left[\frac{a^2}{1 + a}\right] dt_0$$

La somme $\left[\frac{a^2}{1 + a}\right]$ comprend seulement les $\frac{1}{2}\,n$ premières valeurs de a, quand les t sont rangés par ordre de grandeur.

Le coefficient de dt_0 est en général une fraction beaucoup plus petite que l'unité, surtout quand les observations sont exactes.

Pour quelques séries d'observations j'ai trouvé pour ce coefficient les valeurs suivantes.

Date.			Nombre des observations.	Coefficient.	Qualité de l'image.
1897	2	Janvier	371	0,045	Étoile assez brillante.
„	„	„	374	0,054	„ un peu plus faible
1901	31	Août	308	0,051	„ assez brillante.
„	5	Septembre	309	0,098	„ bien faible.
1886	25	Mai	48	0,220	„ fort faible, difficile à voir.
„	„	„	48	0,062	„ fort faible.
„	„	„	63	0,066	„ fort faible.

On voit qu'en général le coefficient est inférieur à 0,1, et que seulement lorsque l'image de l'étoile est faible et difficile à observer, comme dans la série du 25 Mai 1886, le coefficient peut atteindre 0,2. Dans ce cas la valeur de T elle-même est assez considérable, de sorte qu'une erreur plus forte n'a pas tant d'importance.

6. En me servant des procédés indiqués, j'ai calculé pour les 4 séries d'observations les quantités *log* $(t—t_0)$, leur valeur la plus probable dans chaque série et les nombres des erreurs qui, d'après la théorie, sont comprises entre certaines limites. D'un autre côté j'ai compté aussi le nombre des erreurs comprises entre ces mêmes limites dans chaque série; ces nombres et leurs différences se trouvent dans le tableau suivant, où ρ signifie l'erreur probable.

	2 Janvier 1897.			2 Janvier 1907.			31 Août 1901.			5 Sept. 1901.		
Limites des erreurs.	Théorie.	Observ.	T.—O.	Théorie.	Observ.	T.—O.	Théorie.	Observ.	T.—O.	Théorie.	Observ.	T.—O.
0—0,1 ρ	20	19	+ 1	20	21	— 1	16	16	0	17	19	— 2
0—0,2 „	40	37	+ 3	40	47	— 7	33	32	+1	33	36	— 3
0—0,4 „	79	76	+ 3	79	83	— 4	66	66	0	66	76	—10
0—0,6 „	117	116	+ 1	117	120	— 3	97	97	0	97	101	— 4
0—0,8 „	152	156	— 4	153	150	+ 3	126	129	—3	127	129	— 2
0—1,0 „	185	191	— 6	187	182	+ 5	154	152	+2	154	157	— 3
0—1,2 „	216	225	— 9	217	209	+ 8	179	176	+3	180	183	— 3
0—1,4 „	243	253	—10	245	237	+ 8	202	201	+1	202	207	— 5
0—1,6 „	267	275	— 8	269	258	+11	222	221	+1	222	226	— 4
0—1,8 „	287	291	— 4	290	285	+ 5	239	241	—2	240	243	— 3
0—2,0 „	305	306	— 1	308	306	+ 2	253	256	—3	254	256	— 2
0—2,2 „	320	321	— 1	323	324	— 1	265	270	—5	266	267	— 1
0—2,4 „	332	334	— 2	335	337	— 2	276	279	—3	276	275	+ 1
0—2,6 „	341	344	— 3	344	346	— 2	284	290	—6	284	283	+ 1
0—2,8 „	349	349	0	352	353	— 1	290	295	—5	291	289	+ 2
0—3,0 „	355	353	+ 2	358	360	— 2	295	297	—2	296	295	+ 1
0—3,5 „	364	362	+ 2	367	367	0	302	302	0	303	304	— 1
0—4,0 „	369	368	+ 1	371	372	— 1	306	305	+1	307	307	0
0—4,5 „	371	368	+ 3	373	373	0	307	306	+1	308	307	+ 1
0—∞ „	371	371	0	373	373	0	308	308	0	309	309	0

L'accord qui existe entre les nombres donnés par la théorie et ceux fournis par les observations est assez satisfaisant. On peut donc adopter dans la discussion des observations l'hypothèse de l'art 5, et considérer les valeurs *log* $(t—t_0)$ comme des quantités observées dont les erreurs suivent la loi ordinaire exponentielle.

7. Les groupes d'observations dont je me suis servi à déterminer l'intervalle moyen qu'il y a entre l'apparition du point lumineux et le signal de l'observateur (temps moyen de réaction), ne duraient en général pas au de là d'environ 30 minutes. Elles étaient divisées en plusieurs

séries, entre lesquelles on faisait varier, au moyen des Nichols, l'intensité lumineuse; et afin que les différences des temps de réaction pour ces différentes intensités fussent exemptes d'erreurs systématiques causées par la fatigue ou la variation de la sensibilité de l'œil, les séries d'observations d'une même intensité lumineuse étaient distribuées symétriquement dans le groupe.

Avant de calculer les valeurs de *log* $(t—t_0)$ d'une certaine série, il faut d'abord déterminer t_0. Quand les observations sont fort nombreuses on peut suivre le procédé indiqué à l'art 5, mais quand leur nombre est petit, la valeur déterminée ainsi peut s'éloigner beaucoup de la valeur réelle. J'ai donc taché, en me servant seulement de groupes comprenant un grand nombre d'observations, de trouver une certaine loi d'après laquelle on pourrait d'avance indiquer les valeurs convenables de t_0 pour chaque série.

Les valeurs de t_0, déduites de quelques groupes d'observations des trois observateurs qui en ont fait le plus grand nombre, H. G. v. d. Sande Bakhuyzen, H. B., E. F. v. d. Sande Bakhuyzen, E. B., et Wilterdink, W. sont les suivantes.

Étoile assez brillante				Étoile fort affaiblie			
Date		Valeur de t_0	Nombre d'observ.	Date		Valeur de t_0	Nombre d'observ.
H. B.							
2 Janvier	1897	$0^s,16$	371	31 Août	1901	$0^s,19$	308
„ „	„	0 ,18	373				
5 Septemb.	1901	0 ,16	309				
E. B.							
14 Mai	1886	0 ,18	40	14 Mai	1886	0 ,30	37
21 „	„	0 ,24	53	21 „	„	0 ,17	47
21 „	„	0 ,22	68	22 „	„	0 ,27	45
22 „	„	0 ,19	36	25 „	„	0 ,21	61
25 „	„	0 ,18	35				
W.							
21 Mai	1886	0 ,19	34	21 Mai	1886	0 ,24	41
21 „	„	0 ,17	46	22 „	„	0 ,22	87
22 „	„	0 ,16	54				
22 „	„	0 ,12	62				
25 „	„	0 ,25	45				

De ces nombres je crois pouvoir conclure que, pour le même observateur et le même éclat de l'étoile, la valeur de t_0 peut être considerée comme constante, et qu'elle augmente un peu avec la diminution de l'intensité lumineuse; elle semble aussi varier un peu d'un observateur à l'autre.

Il faut seulement faire une exception pour les deux séries d'observations de E. B. du 15 Octobre 1901, lorsque l'étoile artificielle était tellement affaiblie, qu'à plusieurs reprises l'observateur ne pouvait la voir lorsque l'écran était baissé; pour ces deux séries j'ai trouvé t_0 égal à $0^s,48$ et $0^s,41$.

Il paraît donc que la valeur *minimum* du temps de réaction, correspondant à la plus grande sensibilité de l'œil et à la plus grande tension d'esprit de l'observateur, ne change que fort peu quand l'intensité de la lumière varie entre des limites assez étendues, pourvu que l'étoile reste aisément visible. Nous verrons que la valeur *moyenne* du temps de réaction change beaucoup plus.

Dans les réductions ultérieures j'ai adopté pour t_0 les valeurs suivantes.

Observateur.	Étoile assez brillante.	Étoile fort affaiblie.
H. B.	$0^s,16$	$0^s,19$
E. B. I.	0 ,20	0 ,24
W.	0 ,18	0 ,22

Pour les deux séries observées par E. B., le 15 Oct. 1901, à la limite de visibilité j'ai adopté $0^s,41$ et $0^s,48$, et pour les 4 autres observateurs les valeurs moyennes, $0^s,18$ et $0^s,22$. L'influence d'une erreur de t_0 sur la valeur moyenne T' ne surpassera probablement pas quelques millièmes de seconde.

8. L'intensité lumineuse relative de l'étoile dans les différentes séries d'un même groupe est assez bien déterminée par la lecture des Nichols, mais l'intensité absolue est beaucoup moins certaine.

Afin d'obtenir des valeurs approchées, M. M. les astronomes de l'observatoire E. F. v. d. Sande Bakhuyzen, J. H. Wilterdink et A. Pannekoek ont eu la bonté d'évaluer avec moi, le 15 Oct. 1901, la grandeur de l'étoile artificielle dans le champ de la lunette, en comparant l'impression que leur faisait cette étoile à celle que leur faisait, d'après leurs souvenirs une étoile observée à la lunette du cercle méridien.

Ces évaluations étaient faites en 5 positions différentes des Nichols. Voici les résultats moyens.

Lecture du Nichol.	Grandeur observée, moyenne des 4 observ.	Grandeur calculée.
	m	m
90°	5,08	4,97
30°	6,65	6,46
20°	7,63	7,28
10°	8,65	8,73
6°	9,25	9,80

Les grandeurs calculées dans la derniere col. sont telles que, d'après l'échelle de Pickering, (rapport de l'éclat de deux grandeurs consécutives égal à 0,4) leurs différences s'accordent entièrement avec les lectures des Nichols, tandis que leur valeur moyenne est égale à la moyenne des valeurs observées.

Dans la réduction des observations j'ai employé ces grandeurs calculées. J'ai déterminé en outre l'absorption du verre gradué dont je me suis servi dans quelques expériences (e. a. dans cette évaluation des grandeurs), et j'ai fait l'hypothèse que l'intensité du point lumineux non affaibli a été, pendant toutes les observations, la même qu'au 15 Octobre 1901, la lampe et le petit trou n'ayant pas subis de modifications.

9. Afin de ne pas charger cet article d'un grand nombre de tableaux, je ne publierai pas toutes les observations mais seulement les valeurs les plus probables des temps de réaction moyens T de chaque série, correspondantes à une certaine grandeur de l'étoile. Le nombre des observations de chaque série était de 30 à 40, quelquefois un peu plus, quelquefois un peu moins.

Dates.	Grandeurs de l'étoile et temps de réaction.				
	Observateur H. B.				
	$3^m,7$	$5^m,2$	$6^m,6$	$9^m,0$	
1886 Avril 21	$0^s,240$	$0^s,260$	$0^s,294$	$0^s,416$	
„ „ „	0,268	0,304	0,323	0,518	
„ Mai 5	0,243	0,259	0,268	0,395	
	0,246	0,264	0,278	0,372	
Moyenne	0,249	0,272	0,291	0,425	
	$3^m,7$	$5^m,2$	$6^m,6$	$8^m,3$	
1886 Mai 11	0,272	0,287	0,312	0,380	
„ „ „	0,298	0,219	0,327	0,400	
„ „ 12	0,268	0,264	0,277	0,342	
„ „ „	0,279	0.290	0,313	0,370	
„ „ 14	0,275			0,363	
Moyenne	0,278	0,290	0,307	0,371	
	$5^m,9$	$7^m,4$	$8^m,2$	$9^m,0$	$9^m,7$
1901 Août 27	0,285	0,320	0,375	0,476	0,605
	$4^m,5$	$6^m,0$	$7^m,4$	$8^m,3$	$9^m,4$
1901 Août 27	0,243	0,276	0,334	0,342	0,504
	Observateur E. B.				
	$3^m,7$	$5^m,2$	$6^m,6$	$9^m,0$	
1886 Avril 21	0,329	0,335	0,363	0,649	
„ „ „	0,325	0,360	0,401	0,498	
„ Mai 5	0,249	0,310	0,366	0,515	
„ „ „	0,288	0,291	0,334	0,479	
Moyenne	0,298	0,324	0,366	0,537	
	$3^m,7$	$5^m,2$	$6^m,6$	$8^m,3$	
1886 Mai 12	0,337	0,363	0,413	0,509	
„ „ 12	0,310	0,315	0,356	0,443	
„ „ „	0,317	0,304	0,345	0,454	
„ „ 14	0,317			0,504	
„ „ 21	0,303	0,327	0,371	0,470	
„ „ 25	0,285	0,302	0,338	0,408	
„ „ 25	0,295	0,320	0,358	0,439	
„ „ „	0,306	0,359	0,410	0,501	
Moyenne	0,309	0,327	0,370	0,466	

Dates.	Grandeurs de l'étoile et temps de réaction.					
	Observateur E. B.					
	$5^m,0$	$6^m,5$	$7^m,3$	$8^m,8$	$9^m,5$	$9^m,8$
1901 Oct. 15	$0^s,279$	$0^s,283$	$0^s,305$	$0^s,457$	$0^s,688$	$0^s,815$
	Observateur W.					
	$3^m,7$	$5^m,2$	$6^m,6$	$9^m,0$		
1886 Avril 21	0,291	0,314	0,333	0,413		
„ „ „	0,273	0,276	0,310	0,357		
„ Mai 5	0,264	0,305	0,330	0,461		
„ „ „	0,266	0,278	0,293	0,357		
Moyenne	0,273	0,293	0,316	0,397		
	$3^m,7$	$5^m,2$	$6^m,6$	$8^m,3$		
1886 Mai 21	0,306	0,326	0,330	0,364		
„ „ 22	0,279	0,288	0,326	0,363		
„ „ 25	0,310	0,368	0,405	0,455		
Moyenne	0,298	0,327	0,354	0,394		
	Observateur M.					
	$3^m,7$	$5^m,2$	$6^m,6$	$8^m,3$		
1886 Mai 12	0,302	0,309	0,333	0,428		
„ „ „	0,327	0,340	0,374	0,439		
Moyenne	0,315	0,325	0,354	0,433		
	Observateur K. O.					
	$3^m,7$			$8^m,3$		
1886 Mai 14	0,299			0,475		
	Observateur S.					
	$3^m,7$			$8^m,3$		
1886 Mai 14	0,310			0,443		
„ „ „	0,307			0,506		
Moyenne	0,308			0,475		
	Observateur K.					
	$3^m,7$			$8^m,3$		
1886 Mai 14	0,319			0,453		
„ „ „	0,297			0,447		
Moyenne	0,308			0,450		

Les résultats indiqués dans le tableau sont en général entachés d'une erreur systématique, provenant d'une erreur dans la position de la cuvette à mercure qui sert à fermer le courant, et d'une erreur dans la position des pointes enregistreurs qui marquent les signaux sur les bandes du chronographe, ($0^s,01$ correspond à 0,16 mm. sur la bande). Il se peut aussi que, le temps de perception restant le même, le temps de retard physiologique et le temps électrique aient changé un peu.

Dans un même groupe, comprenant 2 à 6 séries, dont les résultats sont inscrits sur une même ligne horizontale dans le tableau, ces erreurs et ces changements pourront être considérés comme constants, ils n'auront donc pas d'influence sur les différences des résultats appartenant à un même groupe; mais d'un groupe à l'autre ils peuvent varier. Il semble d'après le tableau que tel a été le cas entre le 5 et le 11 Mai 1886, tandis que les erreurs n'ont pas changé du 21 Avril au 5 Mai et du 11 au 25 Mai. Ces variations seraient pour H. B. $0^s,021$ pour E. B. $0^s,006$ pour W. $0^s,032$.

J'ai donc diminué de ces quantités tous les résultats du 11 Mai au 25 Mai 1886, afin de les rendre comparables à ceux de la 1e période. Les observations de 1901 ne semblent pas indiquer de changement par rapport à cette première période.

Après cette petite réduction, j'ai combiné les résultats partiels à des résultats définitifs, que j'ai compensés ensuite par la méthode graphique. Les valeurs obtenues par cette compensation, et la variation du temps de réaction correspondant à une diminution de l'éclat de l'étoile d'une grandeur sont aussi indiquées dans le tableau suivant.

Je dois encore ajouter quelques mots sur les observations de E. B. du 15 Oct. 1901. Tandis que les observations de H. B. de 1901 s'accordent fort bien avec celles de 1886, cet accord manque pour les observations de E. B. Il est impossible d'expliquer les différences des résultats de 1901 et 1886 par des erreurs accidentelles, dont la valeur moyenne pour 1901 est tout au plus $0^s,015$ et pour 1886 beaucoup plus petite. Cette variation a donc probablement pour cause un changement dans la manière d'observer les apparitions. D'après M. E. B. lui-même, il n'avait pas fait les observations de 1886 dans de bonnes conditions, et ne connaissant pas dans le champ de la lunette entièrement obscur l'endroit où devait apparaître l'étoile, il avait plusieurs fois fixé son œil sur un autre point. Dans les 4 premières séries du 15 Oct. 1901 il pouvait concentrer son attention beaucoup mieux sur l'observation du

phénomène, mais dans les 2 dernières séries avec les grandeurs 9,5 et 9,8, le faible éclat de l'étoile lui faisait perdre beaucoup d'observations. J'ai donc réduit séparément les observations de 1886 et celles de 1901. Les resultats sont données en milliences de seconde.

Observateur H. B.

Grandeur.	$3^{m},7$	$4^{m},5$	$5^{m},2$	$5^{m},9$	$6^{m},0$	$6^{m},6$
	249	253	272	285	276	291
	257		269			286
Moyenne.	253	253	271	285	276	288
Grandeur.	$7^{m},4$	$8^{m},2$	$8^{m},3$	$9^{m},0$	$9^{m},4$	$9^{m},7$
	320	375	350	425	514	605
	344		352	466		
Moyenne.	332	375	351	450	514	605

Valeurs compensées.

Grandeur.	$4^{m},0$	$5^{m},0$	$6^{m},0$	$7^{m},0$	$8^{m},0$	$8^{m},5$	$9^{m},0$	$9^{m},5$
Temps de réact.	255	264	280	307	350	388	450	530
Variat. pour 1^{m}		9	16	27	43	76	124	160

Observateur E. B. I.

Grandeur.	$3^{m},7$	$5^{m},2$	$6^{m},6$	$8^{m},3$	$9^{m},0$
	298	324	366	460	537
	303	321	364		
Moyenne.	300	322	365	460	537

Valeurs compensées.

Grandeur.	$4^{m},0$	$5^{m},0$	$6^{m},0$	$7^{m},0$	$8^{m},0$	$8^{m},5$	$9^{m},0$
Temps de réaction.	305	320	345	383	445	486	537
Variation pour 1^{m}.		15	25	38	62	82	102

Observateur E. B. II.

Grandeur.	$5^{m},0$	$6^{m},5$	$7^{m},3$	$8^{m},8$	$9^{m},5$	$9^{m},8$
	279	283	305	457	688	815

Valeurs compensées.

Grandeur.	$5^{m},0$	$6^{m},0$	$7^{m},0$	$8^{m},0$	$8^{m},5$	$9^{m},0$	$9^{m},5$
Temps de réaction.	277	282	295	343	405	490	650
Variation pour 1^{m}.		005	013	048	124	170	320

Observateur W.

Grandeur.	$3^m,7$	$5^m,2$	$6^m,6$	$8^m,3$	$9^m,0$
	273	293	316	362	397
	266	295	322		
Moyenne.	270	294	319	362	397

Valeurs compensées.

Grandeur.	$4^m,0$	$5^m,0$	$6^m,0$	$7^m,0$	$8^m,0$	$8^m,5$	$9^m,0$
Temps de réaction.	274	290	307	327	353	370	397
Variation pour 1^m.		16	17	20	26	34	54

Observateur M.

Grandeur.	$3^m,7$	$5^m,2$	$6^m,6$	$8^m,3$
	315	325	354	433

Valeurs compensées.

Grandeur.	$4^m,0$	$5^m,0$	$6^m,0$	$7^m,0$	$8^m,0$
Temps de réaction.	316	324	339	368	415
Variation pour 1^m.		8	15	29	47

Les variations des temps de perception seront exactement ou à peu près (voir N°. 3) égales aux variations des temps de réaction inscrits dans le tableau; on peut donc conclure que même pour les étoiles assez brillantes (4^m à 7^m dans la lunette du cercle méridien de 160 mm. d'ouverture) le temps de perception augmente quand l'éclat diminue, et que cette augmentation pour une variation d'éclat de 1^m se fait dans une proportion assez forte quand l'étoile s'approche des limites de la visibilité. La loi que suit cette augmentation n'est pas la même pour les différents observateurs et dépend probablement de la sensibilité de l'œil.

Dans un mémoire „the stellar cluster χ Perseï micrometrically surveyed 1891", M. O. A. L. Pihl de Christiania a aussi déterminé la variation du temps de réaction avec l'éclat de l'étoile, dans l'observation de l'apparition d'une étoile derrière une lame placé au foyer de la lunette, faisant fonction de micromètre (bar micrometer). En comparant les positions des étoiles de cet amas d'étoiles déterminées par lui

même et par M. Vogel au moyen d'un micromètre ordinaire, il trouve pour les temps de réaction, en supposant qu'il est 0 pour la grandeur $5^m,5$, les valeurs suivantes exprimées en millièmes de seconde.

$6^m,0$	$7^m,0$	$8^m,0$	$8^m,5$	$9^m,0$	$9^m,5$	$10^m,0$	$10^m,5$	$11^m,0$	$11^m,5$
8	74	208	300	406	532	672	828	1002	1194.

Variation pour 1^m

66	134	184	212	252	280	312	348	384.

M. Pihl observait avec une lunette dont l'ouverture était 81 mm., exactement la moitié de l'ouverture de la lunette du cercle méridien de Leyde. L'intensité lumineuse de l'étoile dans la lunette était donc 4 fois, ou en grandeurs stellaires, $1^m,5$ plus faible que celle de la même étoile dans notre lunette. D'après les observations de M. Pihl on aurait donc les variations suivantes pour des étoiles observées à notre cercle méridien.

$7^m,5$—$8^m,5$ 66 , $8^m,5$—$9^m,5$ 134

ce qui s'accorde assez bien avec les valeurs que j'ai trouvées.

10. Les résultats de ces expériences ne sont pas sans intérêt pour l'astronomie, d'abord pour les observations faites avec le micromètre circulaire et pour celles des réapparitions des étoiles éclipsées par la lune. Dans différents mémoires sur la détermination des diamètres et de la position de la lune au moyen d'occultations (Küstner, L. Struve, etc.) l'influence de l'éclat de l'étoile est bien signalée, mais il ne paraît pas qu'on a tâché d'apporter une correction pour le temps de réaction, qui pour de faibles étoiles peut monter à $0^s,5$ et plus.

La variation des temps de perception avec l'éclat de l'étoile peut aussi avoir une influence sur l'équation personnelle dans l'observation des passages, et c'est justement le désir d'expliquer les variations de cette équation, qui a été le motif de faire les expériences, comme je l'ai indiqué au début de cet article.

Quand on observe à la lunette les passages d'une étoile derrière un fil, on peut 1°, regarder constamment l'étoile, de sorte que son image se projette toujours sur le même point de la rétine, tandis que l'image du fil, dont l'étoile s'approche, se déplace, et quand il s'écoule un certain temps entre la formation de l'image du fil sur la rétine et la perception,

la distance entre le fil et l'étoile paraîtra à un moment donné plus grande qu'elle n'est en réalité; le temps du passage sera observé plus tard, mais ce retard sera indépendant de l'éclat de l'étoile.

Il se peut aussi 2°, qu'on regarde constamment le fil; c'est alors l'image de l'étoile qui se déplace et impressionne successivement différents points de la rétine; il y aura de nouveau un retard à cause du temps de perception de l'étoile; le temps du passage sera de nouveau observé trop tard, mais ce retard, ou l'équation personnelle, augmentera quand l'éclat de l'étoile diminue.

Cette augmentation serait exactement égale à l'augmentation du temps de perception, si l'image de l'étoile, passant devant les différentes parties de la rétine, produisait à chaque instant une nouvelle impression, entièrement distincte de celle qu'elle avait produite plus tôt, quelque petit que fût cet intervalle. En réalité ce n'est pas le cas; l'image de l'étoile, qui n'est pas réduite à un simple point, produira probablement une impression sur plusieurs éléments contigus de la rétine, de sorte que pendant le déplacement de l'image l'impression produite sur un élément croîtra d'abord, puis atteindra un maximum, pour décroître ensuite. Quand l'observateur reçoit donc l'impression que l'étoile se trouve à un certain endroit, cette impression n'est pas produite instantanément, mais elle dépend aussi de la position que l'étoile occupait peu de temps auparavant. Le retard éprouvé dans l'observation du passage d'une étoile plus faible n'augmentera donc pas dans la même proportion que le temps de perception, mais dans une proportion plus faible.

Toutefois cette circonstance n'a pas une influence prépondérante, puisque, avec le grossissement ordinaire de la lunette du cercle méridien de 200 fois une étoile équatoriale se déplace de 30″ en $0^s,01$, de sorte que, déjà dans $0^s,017$, le déplacement sur la rétine est égal à la plus petite distance à laquelle on peut encore distinguer séparément deux lignes parallèles (HELMHOLTZ, physiologische Optik 2e Aufl. S. 259).

En général ni l'une ni l'autre des deux hypothèses extrêmes, immobilité sur la rétine de l'image de l'étoile ou de l'image du fil ne sera réalisée, et l'observateur du passage de l'étoile regardera tantôt l'étoile tantôt le fil. Il est même probable que dans le cas que l'étoile est bien faible, on aura plus soin de regarder l'étoile par crainte de la perdre de vue. La variation de l'équation personnelle autant qu' elle dépend de cette cause, changera donc beaucoup moins que le temps de perception. Il se peut même que pour tel observateur cette augmentation soit fort petite ou bien nulle.

11. Les méthodes les plus directes pour déterminer l'influence de l'éclat de l'étoile sur l'équation personnelle sont: 1° l'observation des passages d'une même étoile derrière les fils d'un instrument de passage, moitié avec un objectif libre, moitié avec un objectif couvert d'un écran métallique à mailles fines, 2° la comparaison des ascensions droites d'étoiles de différentes grandeurs déterminées par les observations de passages et déterminées ensuite par les mesures sur les clichés photographiques. Nous indiquerons quelques-unes des résultats obtenus par différents astronomes.

M. E. F. v. d. S. Bakhuyzen a déterminé la variation par les deux méthodes et en outre par la comparaison de ses ascensions droites avec celles qui ont été déterminées à l'héliomètre par M. Gill au Cap. M. Wilterdink a déterminé cette quantité surtout par des observations de passages au cercle méridien avec et sans écran. La variation de l'équation personnelle de M. Graham, de l'observatoire de Cambridge (Angleterre), a été deduite par M. Turner de la comparaison des ascensions droites du catalogue d'étoiles entre 25° et 30° observées par M. Graham au cercle méridien avec les mesures des clichés d'Oxford (M. Not. R. A. S. Vol. 60 p. 4). M. E. Becker, directeur de l'observatoire de Strassbourg, a déterminé la variation de son équation personnelle au moyen d'un écran (Cat. der Astron. Ges. Zone + 20° bis + 25° p. (7)). Les équations personnelles de ces astronomes et leurs variations pour une classe de grandeur, 1^m, se trouvent dans le tableau suivant. L'équation personnelle pour les étoiles les plus brillantes a été adoptée pour chaque observateur égale à $0^s,000$. Les résultats sont donnés en millièmes de seconde.

E. Bakhuyzen.

	$6^m,0$		$7^m,0$		$8^m,0$		$8^m,5$		$9^m,0$
Équation personnelle	0		15		36		54		83
Variation pour 1^m.		15		21		36		58	

Wilterdink.

	$4^m,0$		$5^m,0$		$6^m,0$		$7^m,0$		$8^m,0$		$9^m,0$		$10^m,0$
Équation personnelle	0		10		22		37		54		72		94
Variation pour 1^m		10		12		15		17		18		22	

Graham.

	$5^m,0$		$6^m,0$		$7^m.0$		$8^m,0$		$8^m,5$		$9^m,0$
Équation personnelle	0		22		45		68		96		143
Variation pour 1^m		22		23		23		56		106	

E. Becker.

Variation pour 1^m en moyenne 7.

12. Quand on compare ces variations de l'équation personnelle, surtout celles des astronomes de Leyde, avec les variations du temps de perception déterminées ici, on voit que toutes deux suivent la même marche; pour les étoiles assez brillantes les variations changent peu mais elles augmentent plus rapidement quand on s'approche des étoiles faibles $8^m,0$ et $9^m,0$. Les variations de l'équation personnelle sont plus faibles que celles du temps de perception; pour M. Graham seul la variation de $5^m,0$ à $6^m,0$ est un peu plus forte que la moyenne de la variation du temps de perception des observateurs de Leyde, mais le nombre des étoiles sur lesquelles repose cette variation de l'équation personnelle de Graham est fort petit. Surtout pour les étoiles faibles la variation du temps de perception est beaucoup plus grande que celle de l'équation personnelle.

Le résultat de cette comparaison s'accorde avec les résultats que nous avons déduits d'avance, en admettant que la variation du temps de perception a une grande influence sur la variation de l'équation personnelle. Je crois donc que cette supposition est fort probable et qu'elle peut rendre compte, du moins en grande partie, des différences que présente l'erreur d'estime du temps de passage d'étoiles de différentes grandeurs.

On a émis l'opinion qu'on observerait le temps de passage d'une étoile brillante plus tôt que celui d'une étoile faible, parce que, le diamètre de l'image étant plus grand, le bord du disque stellaire d'une étoile brillante, en s'approchant du fil, se trouverait plus près de ce fil que le bord du disque stellaire d'une étoile faible, les distances des centres au fil étant les mêmes. Si cette opinion était exacte, et si la variation de l'équation personnelle provenait de cette erreur d'estime, cette variation serait fort grande pour les étoiles brillantes dont les images sont assez grandes et varient beaucoup quand l'éclat diminue, et bien faible pour les étoiles faibles dont les images ont à peu près les mêmes dimensions. Or c'est le contraire qui a lieu, et quoiqu'il soit possible que cette erreur d'estime aît une certaine influence sur l'équation personnelle, surtout pour les étoiles brillantes, on ne saurait l'admettre comme cause générale et unique de sa variation.

Les résultats de Graham et de Becker font voir la grande influence de la personnalité de l'observateur. Il serait fort intéressant d'étudier sous ce point de vue les méthodes d'observation des différents astronomes.

Il me semble, d'après plusieurs recherches, qu'en général les astronomes qui observent les passages à l'ouïe, tels que M. Graham, sont plus exposés à une variation de leur équation personnelle d'après la grandeur de l'étoile, que les astronomes qui enregistrent les temps de passage au chronographe.

SOME EXPERIMENTS ON THE ZONAL ABERRATION OF LENSES

BY

SILVANUS P. THOMPSON.

When an oblique pencil of light passes obliquely through a lens certain unilateral phenomena of aberration are observed. Let it be assumed that there are no chromatic aberrations, or, what amounts to the same thing, that the light employed is monochromatic. Then, in general there will still be several kinds of aberration present. Even if the lens-system be such as to be corrected for spherical aberration for a principal parallel beam of light (EULER's condition) so that all its several zones agree in having one common point as their principal focus, the lens will nevertheless possess aberrations for oblique pencils, and for pencils proceeding from points on the principal axis at finite distances from the lens. The focal spot, for such an oblique beam or pencil, is no longer a point; it is distorted into an oval-shaped, spindle-shaped, or comet-shaped patch, having a well-defined edge but very unequally illuminated. As is known, this phenomenon, called *Coma*, arises from a special zonal aberration of another kind, due to the several zones of the lens having different focal lengths and not fulfilling the sine-condition [1]) as defined by ABBE. If a lens has been corrected for central aberration (EULER's condition), and also for zonal aberration (ABBE's condition), then, as VON SEIDEL has shown [2]), it will exhibit, for oblique pencils, a pure astigmatism, giving two well-defined focal lines, one tangential and one radial in direction, situated respectively on the first and second focal surfaces which both cut the principal axis at the principal focus. To reunite these focal lines in a focal point

[1]) *Archiv. für mikrosk. Anatomie;* Bd. IX, pag. 420, 1873.

[2]) *Astronomische Nachrichten*, Nos. 1027 to 1029, April 1855; and *Sitzungsberichte der k. bayrischen Akademie*, 1898, p. 395.

the lens-system must be corrected to fulfil a third condition, when the system becomes *anastigmatic.*

The aberration commonly called „spherical" and that termed „zonal", are both due to the unequal performance of the zones of the lens. A simple consideration will elucidate the difference between them and will also show that in the case of a simple lens having but two refracting surfaces, though either kind of aberration may be reduced to a minimum by a suitable choice of curvature for the surfaces, they cannot both be simultaneously eliminated since the conditions for eliminating the one are in conflict with these for eliminating the other.

To eliminate central aberration (the „spherical aberration" of the text-books) as is necessary in telescopes, it is requisite to fashion the lens so that the apparent principal focal length, as measured from the back pole or vertex of the lens to the principal focus, shall be the same for all zones. To eliminate zonal aberration, it is requisite so to fashion the lens that the true focal length shall be the same for all zones; since the magnifying power depends on the true focal length and not upon the apparent focal length. As is well-known two lenses may have their respective principal foci at equal distances from the back surface of the lenses, and yet those two lenses may magnify quite differently. In the theory of Gauss which deals with the properties of an ideal lens, never realized in practice, this difference in magnifying power between two lenses that have the same apparent focal length is explained by a geometrical artifice; the refraction exerted by the lens upon a given ray parallel to the principal axis being referred back to an imaginary surface, which in Gauss's theory is considered always as a plane and called a principal plane (Haupt Ebene). In the theory of Gauss the true focal length is the distance of the principal focus from this principal plane.

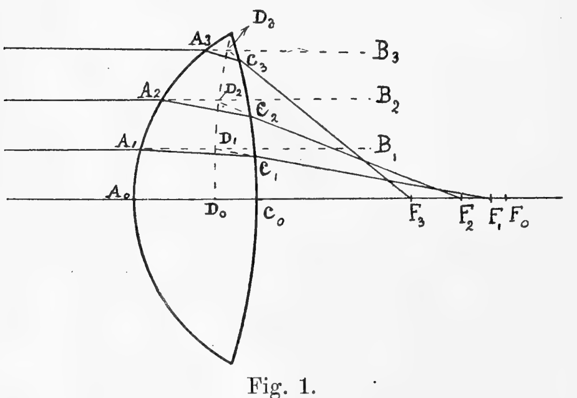


Fig. 1.

And, in the language of the GAUSS theory, it is quite easy for two lenses to agree as to the position of the principal focus while differing as to the position of their principal planes. The principal plane of GAUSS is, however, an unreality. Consider the diagram, Fig. 1, in which the effects are purposely exaggerated. Let a ray parallel to the axis enter the lens at A_1. Instead of emerging in the direction B_1 it is refracted first on entrance at A_1 and again on emergence at C_1 so that it cuts the axis at F_1. Let now the final part of the ray C_1F_1 be produced backwards till it meets the line A_1B_1 in D_1. The lens, in fact, produces on this particular ray the same effect as if it had gone on from A_1 to D_1 and had there abruptly turned down to F_1. Now if the same construction be made for a number of parallel rays which meet the lens at different distances from its axis we obtain the points D_2, D_3, etc. The surface in which all these points lie is the „principal surface". The place where it interrupts the axis is identical with the „Haupt-punkt" or principal point of GAUSS. It obviously passes through the outer edge of the lens, since at the edge the points A, C, and D come indefinitely near together. The form of this surface will obviously depend on the curvatures of the two faces of the lens: there will also be in every lens two such surfaces, one for a parallel beam in one direction, the other for a parallel beam in the other direction. It is also obvious that the assumption of GAUSS, so beautiful in the simple geometry to which it leads, that in every lens each principal surface is always a plane, is very far remote from actual facts.

Now consider by the aid of this diagram the problems of zonal aberration. The points F_1, F_2, F_3, are not coincident with the position F_0 of the limiting position for paraxial rays: this want of coincidence being the ordinary „spherical aberration." The focal lengths D_1F_1, D_2F_2, D_3F_3, are not equal to one another nor to the limiting focal length for paraxial rays, D_0F_0: this want of equality is the cause of the „zonal aberration". EULER's condition for eliminating the former aberration brings F_0, F_1, F_2, F_3 together. ABBE's condition for eliminating the latter aberration requires that then the points D_0, D_1, D_2, D_3 shall all lie on a spherical surface concentric round F_0. To fulfil approximately the former condition if the lens be a simple lens of crown glass, it is known that both surfaces must be convex, the curvature of the front surface being about six times as great as that of the back surface. But to fulfil the second condition, the form must be that of a convex meniscus, the

posterior surface being concave. These conditions are clearly incompatible with one another. In fact a system of centred lenses having at least four radii of curvature must be resorted to if both conditions are to be even approximately fulfilled. No single lens then, of whatever shape can be free from both central and zonal aberration, even for parallel beams of light. Even if it is corrected for central aberration its different zones would produce at the centre of the field images, say of the sun or other distant object of apparent magnitude, which are of different sizes, and which by their overlapping produce a bad definition. Still worse is the image produced by an oblique pencil, because the emergent pencil is no longer homocentric. Its rays still surround its central oblique axis; but the rays from above and below that axis meet one another at a different distance (from the lens) from that at which the rays from right and left meet one another. The meridional and sagittal sections of the pencil possess, in fact, different angles of convergence. The result is the distorted coma which takes the place of the stigmatic point-image.

In the experiments now to be described the phenomenon of the coma itself were examined without regard primarily to the question how far it was due to purely zonal or how far to uncorrected central aberration.

The lens first used was a plano-convex having an aperture 19 centimetres in diameter, and a focal length of about 50 centimetres. As source of light an arc lamp was used, projecting a horizontal beam, in some cases with condenser lenses in front to render the beam more or less parallel as desired. The plano-convex lens was placed in front of the lantern. It was so mounted that it could be tilted about its horizontal diameter to any desired angle, so that the axis of the incident beam might meet it at any desired degree of obliquity. The space beyond the tilted lens was then explored by means of a white semi-transparent screen set vertically so that the axis of the beam met it normally.

Experiment 1. The incident beam having been rendered nearly parallel, and the lens being adjusted to centre with its flat face toward the light, the transparent screen was set at the principal focus of the lens. The lens was then tilted around its horizonal diameter to about 25°, the upper edge of it being farthest from the lantern. The luminous image spread

into a balloon-shaped patch of light, with definite outline, illuminated much more brightly at its lowest point which was in fact the part nearest to the principal focus. Fig. 2 depicts the general arrangement.

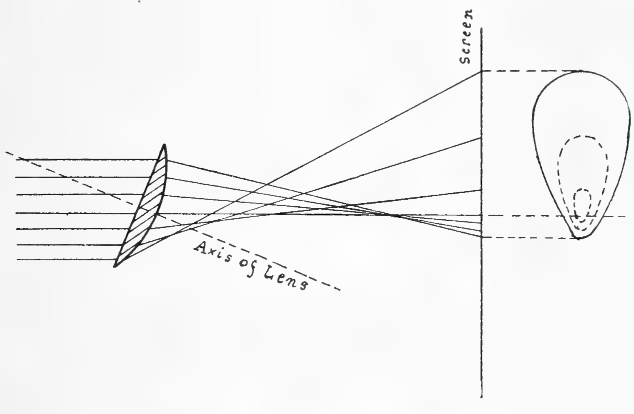


Fig. 2.

The form of the coma is depicted in elevation to the right. On reversing the lens so that the convex face was presented (obliquely) toward the lantern, the coma presented the appearance depicted in Fig 3. Fig. 2 is

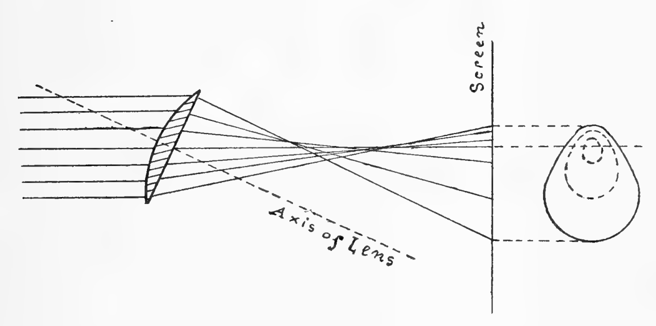


Fig. 3.

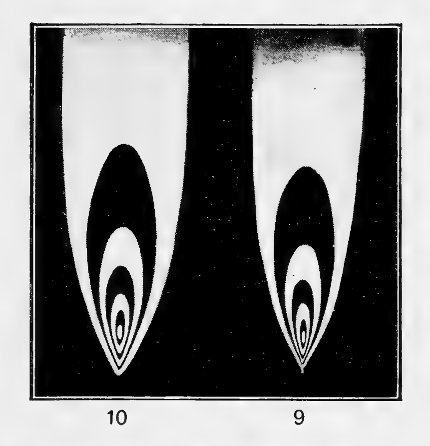
known as an outwardly directed coma; Fig. 3 as an inwardly-directed coma; the spreading body of the coma being in the former case distorted from, and in the latter case toward the axis of the lens. The rays as they cross build caustic curves, in the former case at the lower side, in the latter case at the upper side, of the emergent pencil.

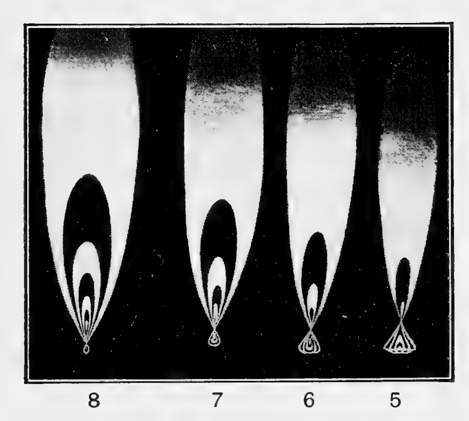
To ascertain what portions of the lens were responsible for deflecting the light into the various regions of the coma the flat face of the lens was

then covered with a zone-plate, prepared by painting a number of concentric rings in opaque black varnish upon a disc of glass which could be attached to the lens. This at once had the effect of dividing the coma in the manner indicated by the internal lines shown in the Figures. The middle portion of the lens produced as its contribution to the total image the brightest and most concentrated part near the narrow end of the coma, whilst the outermost zone of the lens contributed the most distorted and outermost rim of the balloon-shaped periphery.

Experiment 2. The arc lamp was used without any condenser. The same lens, provided with a zone-plate, was set as described at about 35° to the pencil of light about 90 centimetres from the lens. The vertical transparent screen already mentioned was then placed in close juxtaposition to the lens, so that it almost touched the upper edge of it. In this position, far within the principal focus, the forms of the opaque annuli of the zone plate were cast, distorted, upon the screen, with the intervening annular patches of light between them as transmitted through the several zones of the lens. The forms of these distorted annuli were then traced in outline on the screen, or rather on a piece of tracing paper laid upon it. The screen was then moved back three centimetres, the annuli now showing a different distortion, and in this position a second tracing was taken. Again the screen was moved back another eight centimetres, and a third tracing obtained. This was repeated at regular distances and a series of 10 pictures obtained extending to a point in space a little beyond the principal focus of the (non-tilted) lens. These 10 pictures are reproduced in the annexed plate, Fig. 4.

On examining this series of pictures it becomes easy to follow out the *rôle* played by each of the several zones of the lens. If the lens had been set to receive the light normally, instead of obliquely, the light from any one zone cast upon a screen placed [as was the case in Fig. 4 (1),] near the lens would have depicted simply an annulus; and as the screen was moved away from the lens this annulus of light would have contracted regularly down to a point at the focus of that zone, and would then have again enlarged regularly as the screen was still further removed. But as the lens is tilted, the annulus is much distorted. Inspection of Fig. 2 will show that the light which traverses the lower part of the outer zone suffers a much greater amount of refraction than that which traverses the upper part of the same zone. Consequently the





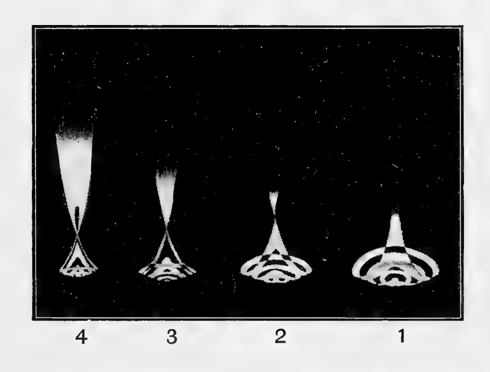


Fig. 4.

annulus of light received on the screen from the outer zone is distorted: the lowest part being displaced upwards. If the angle of tilt had been small (say about 10°) the form of the annulus would have resembled Fig. 5 (1). With a tilt of 20°, it would have resembled Fig. 5 (2). But

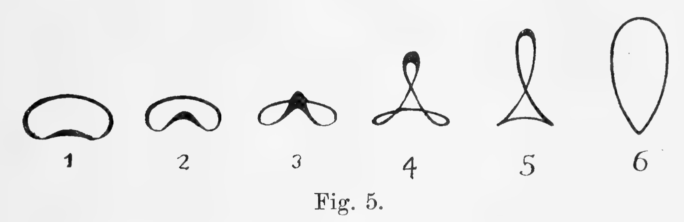


Fig. 5.

with the lens tilted to 35°, as in the series of Fig 4, the lower part of the zone has, even in the first picture of the series, Fig 4 (1), actually crossed the upper part of the annulus, and has the form shown in Fig. 5 (3). In Fig. 4 (2), the screen has been removed 8 centimetres further from the lens, with the result that the diameter of each annulus is reduced, and the distortion of the lower part has given to it the twisted form sketched separately in Fig. 5 (4). As the screen is successively removed backward from the lens the form distortion produces the form Fig. 5(5); which, as the screen is still further removed changes into the ovate form Fig. 5(6), in which the highest part corresponds to the bottom of the zone of the lens, and the lowest part to the uppermost part of the zone of the lens. It will also be seen on examination of the series of Fig. 4, that a similar set of changes occurs for each of the other zones of the lens; but that (owing to the lens not being corrected for central aberration) these charges occur at greater distances for the inner zones than for the outer zones. For instance in Fig. 4(2) the annulus of the outermost zone is distorted so as to resemble Fig. 5(4) while the annulus of the next bright zone is only distorted so as to resemble Fig. 5(2); and the annulus of the innermost zone only resembles Fig. 5(1). In Fig. 4(3) the innermost (or third) zone is in a stage of distortion such that the lower half of the annulus has been displaced upwards so that it is almost superposed upon the upper half; and both have been flattered so as to present the form of a horizontal line slightly convex upwards. This is the nearest approach to a focal line presented by the bundle of rays of this zone at any part of its path.

Experiment 3. By varying the distance of the lens from the lamp,

or by varying, by means of an interposed condenser, the divergence of the incident pencil various modifications are obtained in the details of the successive forms of the coma; or of the zone-images if a zone plate is applied to the lens.

Experiment 4. On reversing the lens, so that its curved face is presented to the lamp, so as to obtain an inwardly-pointing coma, a similar series of successive forms is obtained upon the screen, but again with modifications; the principal difference being that, (for a like convergence of the incident pencil and for an equal obliquity of the lens) the point where the most distorted part of the annulus cusps upwards and crosses itself, lies within instead of without the less-distorted part of the annulus.

Steinheil, by a laborious use of the trigonometrical formulae for rays that do not lie in any axial plane of the lens, has calculated out [1]) the aberration figures for the objective of the celebrated Königsberg Heliometer. These calculated figures very closely resemble some of the series of Fig. 4. The theory of the non-homocentric beam which gives rise to them has been developed by S. Finsterwalder in his remarkable memoir entitled: Die von optischen Systemen grösserer Oeffnung und grösserer Gesichtsfeldes erzeugten Bilder. [2])

Experiment 5. The pencil of rays which have traversed the oblique lens is no longer homocentric. In consequence of this fact some very extraordinary phenomena appear, when objects indroduced into this beam are caused to cast their shadows upon a white screen. These results are best stated in the form of paradoxes.

Paradox A.

The shadow of a horizontal line is a ring. To obtain this result the lens is placed about 90 centimetres from the luminous point, and the lens with its flat face turned toward the light is tilted about 25° as in

---

[1]) Sitzungs-Berichte der math.-phys. Classe der k. bayerischen Akademie der Wissenschaften, 1889, Bd. XIX.

[2]) Abhandlungen d. II Classe d. k. Akad. d. Wissenschaften in München, Bd. III, p. 519.

Experiment 1. A white screen was placed about 3 metres away to receive the balloon-shaped patch of light. A wire or straight rod is then held horizontally across the beam at a place about 15 centimetres from the centre of the lens and a little above the level of that centre. It casts upon the screen as its shadow an entirely detached ring. The reason for this surprising phenomenon is that in the non-homocentric

	OBJECT	SHADOW
A		
B		
C		
D		
E		

Fig. 6.

pencil it intercepts, when so held, the light from a (non-concentric) zone of the lens, and therefore yields on the reversed image of that zone in the coma on the screen a ring shadow. On lowering the level

of the horizontal rod this ring contracts, becomes a mere spot in the middle of the coma, and then disappears. A coarse grating made of a number of parallel horizontal wires held across the beam casts as its shadow a series of approximately concentric rings, as shown at E in Fig. 6.

Paradox B.

The shadow of a vertical line is a cross. The disposition of the lens remaining unaltered, let the rod or wire be set upright, and let it be removed further from the lens; in fact a little beyond the place where the conjugate focus of the lamp would be if the lens were not tilted. If the rod stands upright, intersecting the axis of the beam, its shadow will be a cross, of which the two lateral arms bend downwards as in Fig. 6, *B*. This effect is mainly due to the presence of ordinary spherical aberration.

Experiment 6. Instead of using as in these two paradoxical dispositions an opaque wire or rod, these may be used a narrow slit formed by pasting upon a sheet of glass two pieces of paper with their adjacent edges 2 or 3 millimetres apart. The effect upon the screen, giving the ring of Paradox A, or the cross of Paradox B as a luminous image on a dark background is more striking.

With this device the two following Paradoxa are better shown than by the use of an opaque rod or wire.

Paradox C.

The shadow of a horizontal line is a figure of eight. To procure this result the following disposition was made. The plano-convex lens was placed at about 45 centimetres from the source of light, with its convex face toward the light. It was then tilted about 30° out of the vertical position its upper edge being shifted toward the light. The white screen to receive the images was placed about 250 centimetres from the lens. The narrow slit above-mentioned (or, less favourably, a straight rod or wire) was then held horizontally across the path of the light at about 53 centimetres beyond the lens. The shadow cast on the screen is an 8. If the horizontal object is held nearer to the lens or further away the from of the shadow undergoes modification. If held nearer

the 8 changes to a *gamma* form more or less distorted. If held further away the lower half of the 8 becomes flattered into a *delta*.

Paradox D.

The shadow of a horizontal line is a triangle. The disposition of the apparatus remaining as last mentioned, if the horizontal object is moved further to about 242 centimetres away from the lens, and at a slightly lower level, the upper part of the 8 vanishes leaving a simple delta-shaped line, or hollow triangle, as the shadow of the object.

The whole of these paradoxical effects can be shown by the use of any plano-convex lens. The modifications which occur when other lenses, biconvex and meniscus, are used, have also been studied. To describe them here would unduly prolong this communication. Paradox A was shown, along with some of the earlier experiments,to the Physical Society of London at its meeting on November 13th, 1899. It is to be hoped that physicists may turn their attention to the study of this neglected branch of geometrical optics, and will further investigate the properties of non-homocentric pencils of rays.

London, September 26th, 1901.

LA CONSTANTE CAPILLAIRE DE LAPLACE

PAR

G. BAKKER.

On peut étudier la capillarité soit en concevant un liquide comme un système de molécules en mouvement, soit en imaginant un *agent homogène* qui produit les mêmes effets extérieurs que le liquide. En suivant cette seconde manière et en adoptant la fonction de force de la théorie capillaire de VAN DER WAALS, j'ai démontré (Zeitschrift für phys. Chemie XXXV, 5, et Journal de physique, Tome, X p. 135) que la constante capillaire peut être exprimée comme la différence entre trois fois le travail qu'il faut dépenser pour mettre toutes les molécules de la couche capillaire (par unité de surface) en dehors de leurs rayons d'activité respectifs et deux fois le viriel des forces moléculaires de la couche capillaire.

En démontrant cette thèse, j'ai fait usage des intégrales D'EULER.

Je donnerai ici une preuve qui n'exige pas l'emploi de ces intégrales.

Après je donnerai encore une deuxième preuve, en adoptant cependant l'hypothèse que la pression thermique en un point déterminé de la couche capillaire est indépendante de la direction mais *en laissant indéterminée* la fonction de force.

I.

PHASE HOMOGÈNE.

Si $f(r)$ représente la force qui agit entre deux unités de masse d'un liquide homogène et si on pose:

$$\int_r^\infty f(r)\,dr = \Phi(r) \qquad -\int_r^\infty r^2\,\Phi(r)\,dr = \psi(r)$$

on aura pour l'énergie potentielle

$$W = 2\,\pi\,\psi\,(0)\,\rho^2\,v\;^{1)} \;\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1$$

Dans une mémoire sur la théorie des liquides à molécules simples [2]) j'ai démontré que le viriel des forces moléculaires B est égal à l'énergie potentielle multipliée par $-\frac{3}{2}$; on a donc :

$$2B + 3W = 0$$

ou, si A représente le travail qu'il faut dépenser pour mettre toutes les molécules en dehors de leurs rayons d'activité respectifs :

$$3A - 2B = 0 \;\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 2$$

Que l'on considère un liquide comme un système de molécules en mouvement ou comme un *agent* homogène, on aboutit à la relation 2 ; mais les considérations se rapportent exclusivement à une phase homogène, de sorte que la relation précédente ne s'applique pas à la couche capillaire. Je vais donc démontrer que l'expression $3A - 2B$, qui est nulle en tout point *intérieur* d'un liquide homogène, calculée pour l'unité de surface de la couche capillaire, n'est autre que la tension superficielle.

La théorie capillaire de VAN DER WAALS donne pour le potentiel dans un point déterminé de la couche capillaire :

$$V = -\,2a\rho - \frac{c_2}{1.2}\,\frac{d^2\rho}{dh^2} - \frac{c_4}{1.\,2.\,3.\,4}\,\frac{d^4\rho}{dh^4}\;\text{etc.} \ldots\ldots \quad 3$$

L'énergie potentielle par unité de surface devient donc :

---

[1]) VAN DER WAALS „Continuiteit etc. Chap. 4.
[2]) Journal de phys. (3), 7, 511, et Zeitschrift für phys. Chemie 20, (3), 502.

$$W = \frac{1}{2}\int V\rho\, d\tau = -a\int_1^2 \rho^2\, dh + \frac{c_2}{1.2}\int_1^2 \left(\frac{d\rho}{dh}\right)^2 dh -$$
$$- \frac{c_4}{1.\,2.\,3.\,4}\int_1^2 \left(\frac{d^2\rho}{dh^2}\right)^2 dh + \text{etc} \ldots\ldots \quad 4$$

où :

$$\left.\begin{aligned} a &= \int_o^\infty \psi(u)\, du & c_n &= \int_o^\infty u^n\, \psi(u)\, du \\ \psi(u) &= 2\pi\int_u^\infty r\, \Phi(r)\, dr & \Phi(u) &= \int_u^\infty f(r)\, dr \end{aligned}\right\} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 5$$

Pour calculer le viriel B, je pars de l'expression connue:

$$B = \frac{1}{4}\Sigma\, mm'\, r\, f(r) = -\frac{1}{4}\Sigma\, mm'\, r\, \Phi'(r)$$

ou :

$$2B = -\frac{1}{2}\Sigma\, mm'\, r\, \Phi'(r)$$

On peut donc considérer $2B$ comme énergie potentielle, si $r\Phi'(r)$ représente la fonction potentielle de l'agent considéré.

Pour calculer le viriel $2B$, il suffit donc de suivre la même méthode, qui donne W en changeant les fonctions $\psi(u)$, $\Phi(r)$ et $f(r)$.

Je distingue les fonctions analogues pour $2B$ par un index, de sorte qu'on aura :

$$\psi_1(u) = 2\pi\int_u^\infty r^2\Phi'(r)dr = 2\pi\int_u^\infty r^2\, d\,\Phi(r) = \Big\{ 2\pi r^2\Phi(r) \Big\}_u^\infty - 4\pi\int_u^\infty r\Phi(r)dr$$

Or, pour la fonction potentielle

$$\Phi(r) = -f\,\frac{e^{-qr}}{r}$$

on a, $\qquad$ pour $r = \infty\ :\ r^2\Phi(r) = 0$

donc : $\qquad \psi_1(u) = -2\psi(u) - 2\pi\, u^2\, \Phi(u)$

Ensuite :

$$c_{1n} = 2\pi \int_0^\infty u^n \psi_1 (u)\, du = - 4\pi \int_0^\infty u^n \psi (u)\, du - 2\pi \,.\, 2\pi \int_0^\infty u^{n+2} \phi (u)\, du$$

et

$$2\pi \int_0^\infty u^{n+2} \phi (u)\, du = - \int_0^\infty u^{n+1} \psi' (u)\, du = - \int_0^\infty u^{n+1}\, d\, \psi (u) =$$

$$= \Big\{ - u^{n+1} \psi (u) \Big\}_0^\infty + (n+1) \int_0^\infty u^n \psi (u)\, du$$

Or, pour la fonction potentielle $- f \frac{e^{-qr}}{r}$, on aura pour $u = 0$ et $u = \infty$:

$$lim\, u^{n+1} \psi (u) = 0$$

donc:

$$c_{1n} = - 4n \int_0^\infty u^n \psi (u)\, du - (n+1)\, c_n = - (n+3)\, c_n$$

d'où:

$$2B = 3a \int_1^2 \rho^2 dh - \frac{5\, c_2}{1.2} \int_1^2 \left(\frac{d\rho}{dh}\right)^2 dh + \ldots \pm \frac{(2n+3)\, c_{2n}}{1.\,2\,..\,2n} \int_1^2 \left(\frac{d^n \rho}{dh^n}\right)^2 dh \mp \text{etc.}$$

Ensuite, la théorie de VAN DER WAALS donne pour la constante capillaire:

$$H = \frac{2\, c_2}{1.\,2} \int_1^2 \left(\frac{d\rho}{dh}\right)^2 dh - \frac{4 c_4}{1.\,2.\,3.\,4} \int_1^2 \left(\frac{d^2 \rho}{dh^2}\right)^2 dh + \ldots$$

$$\pm \frac{2n\, c_{2n}}{1.\,2 \ldots 2n} \int_1^2 \left(\frac{d^4 \rho}{dh^4}\right)^2 dh \pm \text{etc.}$$

Si on représente les termes de même ordre des séries pour H, W et B resp. par:

$$t_H\,,\quad t_W \quad \text{et} \quad t_B$$

on aura:

$$t_H = - 3 t_W - 2 t_B$$

donc:

$$h = - 3\, W - 2B = 3A - 2B \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 6$$

DEUXIÈME PREUVE.

Imaginons (fig. 1) une membrane liquide, de largeur égale à l'unité, disposée entre deux lames solides, maintenues à droite et à gauche par des cordes tendues, dans un milieu qui ne renferme que la vapeur du

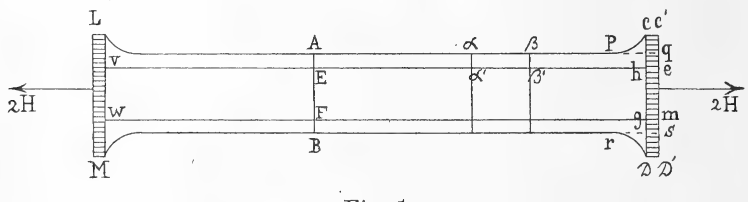


Fig. 1.

liquide. La fig. 1 représente une coupe de la membrane normalement à sa surface. Cette membrane est en équilibre sous l'action de la pression extérieure de la vapeur et des tensions des cordes qui doivent être égales à $2H$, H étant la tension superficielle. Coupons la membrane par un plan AB normal à sa surface et au plan de la figure.et considérons le système $ApCC'D'DrBA$. Les pressions extérieures de la vapeur contre $ApCC'q$ et $BrDD'S$ sont en équilibre; il reste donc à considérer la pression sur qs et l'influence exercée par le liquide situé à gauche de AB. Construisons les plans vh et gw qui sont à des distances des surfaces libres égales respectivement à l'épaisseur de la couche capillaire des deux surfaces de la membrane. Entre ces deux plans règne la pression hydrostatique p_1 égale à la pression extérieure; quant à la pression sur EF, provenant du liquide situé à gauche, elle est détruite par la pression extérieure p_1 s' exerçant contre lm. Il reste à considérer les deux masses $AElq$ et $BFmS$. Soit p_2 la pression hydrostatique par unité de surface dans une direction parallèle à la surface [1]; la force exercée par la masse à gauche de AE est $\int_1^2 p_2 dh$, où h est la direction normale à la surface de la membrane, les indices 1 et 2 se rapportant au liquide intérieur et à la vapeur. Il en est de même pour la masse à gauche de BF. Les pressions extérieures contre ql et mS sont $p_1 \int dh$. L'équilibre du système

$AEFBrDD'CpA$ exige donc

[1]) C'est à dire la différence entre la pression thermique et la cohésion.

$$2\int_1^2 (p_1 - p_2)\, dh = 2H \quad \text{ou} \quad H = \int_1^2 (p_1 - p_2)\, dh$$

Or, soit θ *la pression thermique* et S la cohésion, nous aurons dans toutes les directions $p = \theta - S$, si nous posons l'hypothèse que la pression thermique est indépendante de la direction.

Donc:

$$p_1 - p_2 = S_2 - S_1$$

d'où:

$$H = \int_1^2 (S_2 - S_1)\, dh \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 7$$

Le théorème du Viriel de Clausius donne pour la couche capillaire par unité de surface;

$$-\frac{1}{2}\Sigma(Xx + Yy + Zz) = \frac{1}{2}p_1 h + \int_1^2 p_2 dh + B + \vartheta \ldots \quad 8$$

si:

p_1 = pression perpendiculaire à la surface,
p_2 = pression parallèle à la surface,
B = Viriel des forces moléculaires,
ϑ = Viriel de la pression thermique.

De l'autre côté, on a pour une phase homogène:

$$-\frac{1}{2}\Sigma(Xx + Yy + Zz) = \frac{3}{2}pv + \frac{3}{2}a\rho + \vartheta.$$

Or $p = \theta + a\rho^2$, donc :

$$-\frac{1}{2}\Sigma(Xx + Yy + Zz) = \frac{3}{2}\theta v + \vartheta.$$

En intégrant sur toutes les phases de la couche capillaire:

$$-\frac{1}{2}\Sigma(Xx + Yy + Zz) = \frac{3}{2}\int_1^2 \theta\, dh + \vartheta \qquad \ldots\ldots\ldots \quad 9$$

Les équations (8) et (9) donnent:

$$\frac{1}{2} p_1 h + \int_1^2 p_2 \, dh + B = \frac{3}{2}\int_1^2 \theta \, dh$$

Ensuite:

$$p_1 = \theta - S_1 \quad \text{et} \quad p_2 = \theta - S_2 ,$$

donc:

$$\frac{1}{2}\int_1^2 (\theta - S_1) \, dh + \int_1^2 (\theta - S_2) \, dh + B = \frac{3}{2}\int_1^2 \theta \, dh$$

d'où:

$$B = \int_1^2 \left(\frac{1}{2} S_1 + S_2\right) dh$$

Or, dans une mémoire (Koninkl. Ak. van Wetenschappen, 25 nov. 1899, p. 262) j'ai fait voir:

$$W = -\int_1^2 S_2 \, dh$$

donc:

$$H = \int_1^2 (S_2 - S_1) \, dh$$

$$W = -\int_1^2 S_2 \, dh$$

$$B = \int_1^2 \left(\frac{1}{2} S_1 + S_2\right) dh$$

d'où:

$$H = -2B - 3W = 3A - 2B.$$

L'EXPÉRIENCE DE KLINKERFUES

PAR

H. HAGA.

Dans le „Livre jubilaire" dédié à M. H. A. LORENTZ j'ai annoncé mon intention de répéter l'expérience de KLINKERFUES [1]) et décrit la méthode que je m'étais proposé de suivre.

Cependant, c'est grâce à la circonstance que le laboratoire de physique de l'Université d'Utrecht possède un réseau plan très beau et grâce à l'obligeance du directeur Mr. le Prof. W. H. JULIUS, qui a bien voulu me prêter cet appareil, que j'ai été dans la possibilité de pousser la précision de mes mesures beaucoup plus loin que d'abord je n'avais cru pouvoir le faire.

Ce réseau a la particularité de donner une image non diffractée d'une intensité très faible; en se regardant dans ce réseau on ne voit pas son image comme dans un miroir mais de côté et colorée: c'est le premier spectre qui se présente avec une intensité extraordinaire, mais les autres spectres aussi ont une intensité remarquable.

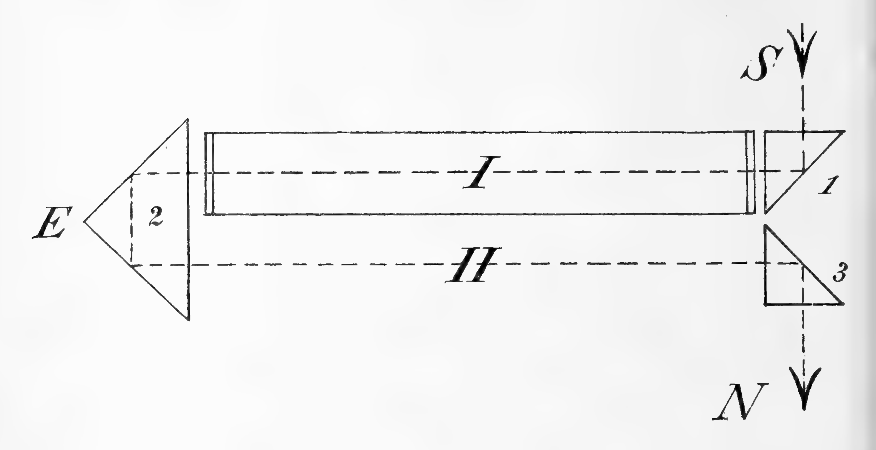
J'ai placé ce réseau (81 $\times$ 49,3 mm.; 14438 traits par pouce américain (25,4 mm.)) sur la table de mon nouveau spectromètre construit par M. M. SCHMIDT et HAENSCH à Berlin; le collimateur et la lunette de cet instrument ont une ouverture de 55 mm. et une distance focale de 420 mm.; l'oculaire du micromètre grossit 30 fois.

Au sud du spectromètre était placé l'arc électrique, mais avant d'entrer dans la fente du spectromètre le faisceau de lumière était réfléchi par le prisme 1 vers l'Est, traversait les prismes 2 et 3 et était concentré sur la fente par une lentille.

---

[3]) W. KLINKERFUES. Versuche über die Bewegung der Erde und der Sonne im Aether. Nachrichten K. Gesellsch. der Wissensch. Göttingen 1870, S. 226.

Entre les prismes 2 et 1 où 3 se trouvait une cuvette formée de plaques planes de glace cimentées au feu par M. LEYBOLD (Cologne);



cette cuvette (30 × 3 × 3 cm.) était remplie de vapeur de brome. Lorsqu'elle se trouvait dans la position I la lumière la traversait de l'Ouest à l'Est, tandisque dans la position II la lumière la traversait dans le sens opposé. La direction du mouvement de la cuvette — entraînée par la terre autour du soleil — est, à midi, dans la position I, l'inverse de celle de la propagation de la lumière; dans la position II elle est identique à celle-ci; à minuit ces relations sont interverties.

En touchant pendant un moment les charbons de l'arc électrique avec un bâton de verre à sceller, on obtient pendant des heures les lignes d'absorption du sodium, de sorte que, dans le spectre de la vapeur de brome, on voit en même temps les deux lignes D_1 et D_2.

Lorsque j'alimentais l'arc électrique par un courant de 18 ampères, la lumière était assez intense pour pouvoir employer le troisième spectre; j'y distinguais très nettement entre les lignes D_1 et D_2 toutes les 18 lignes d'absorption de la vapeur de brome mesurées et dessinées par M. HASSELBERG [1]). Parmi ces lignes j'en choisis trois, désignées dans cette note par *a*, *b* et *c*, qui me semblèrent les plus propres à être pointées et je mesurais leur distance jusqu'à D_1 et D_2.

L'expérience de KLINKERFUES se réduisait ainsi à prendre cette mesure dans les positions I et II à midi et à minuit.

---

[1]) B. HASSELBERG. Svensk. Ak. Handl. 24 N°. 3 1891.

Le tableau I contient toutes mes mesures [1]; d'ordinaire chaque ligne d'absorption a été pointée trois fois et chaque chiffre indique la moyenne des lectures faites sur le tambour du micromètre; quelquefois le nombre des pointés n'était pas trois; dans ces cas ce nombre est indiqué par un chiffre entre crochets; le tambour était divisé en 100 parties. Les flèches indiquent l'ordre des pointés.

Tableau I

Date	Position	D_1	*a.*	*b.*	*c.*	D_2
Sept. 1901	II	→ 109,9	186,9	297,3	387,2	500,4 (6)
14	I	→ 110,9	189,6	299,4	388,8	500,2 (4)
minuit	I	↓ 111,5	189,9	298,3	389,1	↓
	II	112,0	189,2	298,8	389,6	501,2
	I	→ 98,7	176,8	286,4	377,2	489,0
15	II	→ 100,4	177,4	286,8	377,1	489,6 ↓
midi	II	↓ 101,3	176,9	286,7	376,0	489,4
	I	101,2	179,6	288,1	379,0	491,4
	I	→ 67,5	145,1	257,0	346,5	459,4 (5)
15	II	→ 70,0	147,1	257,1	347,1	459,5 (6)
minuit	II	↓ 70,1	146,9	257,4	346,5	↓
	I	71,4	149,4	258,4	348,4	463,2
	II	→ 60,1	137,0	248,0	337,8	451,3 ↓
16	I	61,9 (6)	138,6	249,1	337,0	449,7
midi	I	↓	139,9	250,4	340,2	453,7 ↓
	II	64,9	142,3	251,8	341,0	453,6
	I	→ 37,0	114,3	224,4	315,0	427,2 ↓
17	II	37,9 (4)	114,7	224,0	314,3	427,2
midi	II	↓	115,3	225,5	315,1	428,1 ↓
	I	39,6	116,3	226,9	316,1	427,9

[1]) J. Bosscha. Relations des expériences etc. 2de partie pag. 5, 1886.

Suite du Tableau I.

Date	Position	D_1	a.	b.	c.	D_2
Sept. 1901	II	→13,3	92,6	203,4	292,0	405,6 ↓
17	I	17,2 (4)	94,9	204,4	293,5	406,4
minuit	I	↓	95,6	205,3	294,1	408,0 ↓
	II	18,4	96,8	206,1	294,5	407,8
	II	→73,2	151,8	263,0	353,6	465,6 ↓
18	I	77,6 (6)	155,2	264,7	354,1	466,2
midi	I	↓	155,6	266,6	356,3	469,6 ↓
	II	79,7	157,2	267,8	357,0	469,5
	II	→77,7	156,5	266,5	356,8	469,2 ↓
18	I	77,7 (6)	156,0	264,9	356,3	469,6
minuit	I	↓	155,7	266,3	356,3	469,1 ↓
	II	78,0	155,7	265,9	356,2	469,1
	I	→67,4	144,7	254,7	344,3	456,7 ↓
19	II	66,8 (6)	144,5	254,6	344,4	456,8
midi	II	↓	144,9	254,4	345,7	457,2 ↓
	I	67,7	145,7	255,7	345,0	456,8
	I	→86,1	164,6	275,3	366,3	478,3 ↓
19	II	90,1 (6)	167,8	277,2	367,5	479,6
minuit	II	↓	168,4	278,9	369,6	480,9 ↓
	I	90,9	169,8	279,5	368,9	481,4

Lorsqu'on calcule de ces mesures la distance de chaque ligne *a*, *b* et *c* jusqu'à une ligne fictive dont la longueur d'onde est la moyenne arithmétique des longueurs d'onde de D_1 et D_2, on obtient les résultats qui ont été réunis dans les tableaux II, III et IV, tandis que le tableau V contient les valeurs de la distance de D_1 à D_2.

Tableau II.

Distance de a jusqu'à $\frac{1}{2}(D_1 + D_2)$.

Date Sept. 1901	midi		minuit	
	pos. I	pos. II	pos. I	pos. II
14			116,0	118,3
			116,0	117,4
15	117,1	117,6	118,4	117,7
	116,7	118,5	117,9	117,9
16	117,2	118,7		
	117,9	117,0		
17	117,8	117,9	116,9	116,9
	117,5	117,7	117,0	116,3
18	116,7	117,6	117,7	117,0
	118,0	117,4	117,7	117,9
19	117,4	117,3	117,6	117,1
	116,6	117,1	116,4	117,1
Moyenne	**117,3**	**117,7**	**117,2**	**117,4**
Erreur moy.	0,17	0,18	0,26	0,19

Tableau III.

Distance de b jusqu'à $\frac{1}{2}(D_1 + D_2)$.

Date Sept. 1901	midi		minuit	
	pos. I	pos. II	pos. I	pos. II
14			6,2	7,9
			7,6	7,8
15	7,5	8,2	6,5	7,7
	8,2	8,7	8,9	7,4
16	6,7	7,7		
	7,4	7,5		
17	7,7	8,6	7,4	6,1
	6,9	7,5	7,3	7,0
18	7,2	6,4	8,8	7,0
	7,0	6,8	7,1	7,7
19	7,4	7,2	6,9	7,7
	6,6	7,6	6,7	6,6
Moyenne	**7,3**	**7,6**	**7,3**	**7,3**
Erreur moy.	0,15	0,23	0,28	0,18

Tableau IV.

Distance de $\frac{1}{2}(D_1 + D_2)$ jusqu'à c.

Date Sept. 1901	midi		minuit	
	pos. I	pos. II	pos. I	pos. II
14			83,2	82,0
			83,2	83,0
15	83,3	82,1	83,0	82,3
	82,7	80,6	81,1	81,7
16	81,2	82,1		
	82,4	81,7		
17	82,9	81,7	81,7	82,5
	82,3	82,1	81,5	81,4
18	82.2	84,2	82,6	83,3
	82,7	82,4	82,9	82,6
19	82,2	82,6	84,1	82,6
	82,7	83,7	82,7	84,1
Moyenne	**82,5**	**82,3**	**82,6**	**$82,5^5$**
Erreur moy.	0,17	0,33	0,29	0,25

Tableau V.

Distance de D_1 à D_2.

Date: sept. 1901.

14 minuit	389,4
15 midi	389,5
15 minuit	390,7
16 midi	389,9
17 midi	389,5
17 minuit	390,4
18 midi	390,7
18 minuit	391,5
19 midi	389,7
19 minuit	390,8
Moyenne	**390,2**
Erreur moyenne	0,22

Suivant la théorie de Klinkerfues il faudrait que les distances mesurées dans les positions I midi et II minuit d'une part diffèrent de celles dans les positions I minuit et II midi d'autre part; Klinkerfues a trouvé pour cette différence une valeur de 0,0455 $\mu\mu$; et comme dans mes expériences 390,2 divisions du tambour du micromètre équivalent à une différence de 0,602 $\mu\mu$ j'aurais dû trouver une différence de 30 divisions du tambour du micromètre. Or en réunissant les résultats de mes observations on obtient:

	I midi et II minuit.		I minuit et II midi.	
a.	**117,3**^{5}	err. moy. 0,12	**117,4**^{5}	err. moy. 0,16
b.	**7,3**	err. moy. 0,12	**7,4**^{5}	err. moy. 0,18
c.	**82,5**	err. moy. 0,15	**82,4**^{5}	err. moy. 0,22

Ce qui montre que mes expériences ne tendent nullement à confirmer celles de Klinkerfues et que s'il y avait un entraînement de l'éther par la terre, il ne pourrait causer, dans ces circonstances, qu'un déplacement des lignes d'absorption dont la valeur maximum peut être estimée avec une très grande probabilité à $\frac{1}{1000}$ de la distance des deux lignes de sodium.

Au moyen de mes mesures on peut déterminer la longueur d'onde des lignes *a*, *b* et *c* en admettant celles des lignes du sodium connues. Pour pouvoir comparer mes résultats avec ceux de M. Hasselberg j'ai pris pour les longueurs d'onde des lignes D_1 et D_2 les mêmes valeurs que M. Hasselberg, savoir:

$$D_1 = 5896{,}25 \text{ unités d'Angström } (0{,}1\ \mu\mu)$$
$$D_2 = 5890{,}23 \quad \text{,,} \qquad \text{,,}$$

Alors on trouve en unités d'Angström pour la ligne:

	Haga.	Hasselberg.
a.	5895,05	5895,01
b.	5893,35	5893,37
c.	5891,97	5891,98

La petite différence dans les résultats de la ligne *a* pourrait être attribuée à la circonstance que cette ligne, quelque peu large et diffuse, donne sur la plaque photografique — procédé employé par M. HASSELBERG — une impression dont le lieu du maximum est estimé un peu à l'écart du maximum de l'image rétinienne.

Groningue,
Laboratoire de Physique de l'Université,
21 sept. 1901.

EIN NEUES INTERFERENZ-SPECTROSKOP

VON

OTTO LUMMER.

Einleitung.

Als der Begründer der Interferenz-Spectroskopie muss H. Fizeau [1]) angesehen werden, welcher zuerst mit Hilfe der Interferenzen wichtige Schlüsse auf die Zusammensetzung der benutzten Lichtquelle gezogen hat. Durch seinen berühmt gewordenen Versuch mit dem Newton'schen Farbenglase bei langsam veränderlicher Dicke der Luftschicht konnte er nicht nur nachweisen, dass das Natriumlicht im Wesentlichen aus zwei Wellen besteht, sondern er vermochte auch deren Wellenlängendifferenz zu berechnen und festzustellen, dass das Licht während noch $^1/_{10000000}$ Secunde gleichmässig und interferenzfähig schwingt.

Dass Fizeau das periodische Verschwinden und Wiederauftreten der Newton'schen Ringe nicht öfter als 52 Male hat beobachten können entsprechend einem Gangunterschiede von etwa 50000 Wellen des Natriumlichtes liegt zum grossen Theil an der Entstehungsart der Newton'schen Ringe. Es sind dies „*Curven gleicher Dicke*", welche man bei Accomodation auf das Farbenglas sieht und bei denen die Dicke der Luftschicht längs jeder Curve die gleiche ist. Infolge dieser Eigenschaft versagen diese Interferenzen bei genügend hohem Gangunterschied, da sich auch bei relativ kleiner Austrittspupille des beobachtenden Apparates schliesslich die nach ein und demselben Netz-

---

[1]) H. Fizeau. *Ann. de chim. et phys.* (3) 66, 429, 1862.

hautpunkte gelangenden Strahlenpaare gegenseitig in ihrer Wirkung stören und überall eine gleichmässige Helligkeit hervorbringen. [1])

Frei von diesem störenden Einfluss sind die „*Curven gleicher Neigung*" welche an einer vollkommen *planparallelen* Platte auftreten und im Unendlichen liegen.

Diese Planparallelitätsringe sind von mir ausführlich in meiner Dissertation [2]) behandelt worden. Abgesehen von ihrer Bedeutung für die Untersuchung planparalleler Platten zeichnen sich diese Interferenzen vor allem dadurch aus, dass sie bei *beliebig hohem* Gangunterschied auftreten müssen, falls das Licht beliebig lange interferenzfähig und die benutzte Lichtquelle genügend homogen ist. Und ich sprach es auch aus, dass nur durch die Planparallelitätsringe zu entscheiden wäre, wie lange ein Aethertheilchen gleichmässig schwingt. Inderthat sind es diese Ringe, freilich an planparallelen Luftplatten gewesen, mit Hilfe deren die Grenze der Interferenzfähigkeit bis etwa 400000 Wellenlängen Gangunterschied durch A. A. Michelson 1892 [3]) und neuerdings sogar bis etwa 750000 Wellenlängen Wegdifferenz durch A. Perot und Ch. Fabry 1897 [4]) erweitert worden ist.

Indem ich die Planparallelitätsringe von senkrechter bis zur streifenden Incidenz verfolgte, vermochte ich auch aus diesen Interferenzen die Fizeau'schen Schlüsse auf die Constitution des Natriumlichtes zu ziehen. Da bei einer Platte von einigen Millimetern Dicke Tausende von Ringen auftreten, so machen sich „neutrale Stellen" bemerkbar, an denen bei Anwendung von Natriumlicht die Ringe fast ganz verschwinden und zwar lediglich, weil sich die den D-Linien entsprechenden Ringsysteme gegenseitig stören.

Aus der Lage der neutralen Stellen und den Daten der Platte folgt ohne weiteres die Wellenlängendifferenz der beiden D-Wellen.

---

[1]) Hierauf hat zuerst K. Exner aufmerksam gemacht (Vergl. E. Verdet: „Vorlesungen über die Wellenlehre des Lichtes" Deutsche Bearbeitung von K. Exner, Verlag bei Fr. Vieweg u. Sohn in Braunschweig 1881, p. 72 ff.

[2]) O. Lummer: „Ueber eine neue Interferenz erscheinung an planparallelen Glasplatten und eine Methode, die Planparallelität solcher Gläser zu prüfen." *Wied. Ann.* 23, p. 49—84, 1884.

[3]) A. A. Michelson, *Journ. de phys.* (3), 3, 5—22, 1894.

[4]) A. Perot und Ch. Fabry. *Ann. de chim. et phys.* 71 12, 459—501, 1897.

Aber erst A. A. MICHELSON [1]) bildete die Interferenz-Spectroskopie zu einer eigenen Disciplin aus, indem er mit Hilfe einer *planparallelen Luftplatte von continuirlich veränderlicher Dicke* [2]) das Aussehn und den Verlauf der Planparallelitätsringe bei wachsendem Gangunterschiede studirte und daraus Schlüsse auf die Art und Zusammensetzung der benutzten Lichtquelle zu ziehen versuchte. Diese Schlussfolgerungen sind aber nur in ganz speciellen Fällen eindeutig und zwingend.

Es bedeutete daher einen grossen Fortschritt als PEROT und FABRY [3]) auf Grund einer von BOULOUCH [4]) aufgestellten Theorie, die Interferenz-Spectroskopie ihres hypothetischen Characters entkleideten und die Auflösung feinster Spectrallinien auf eine sichere Basis stellten. Sie bedienen sich wie MICHELSON einer Luftplatte von variabler Dicke nur mit dem Unterschiede, dass sie die Luftplatte mit Hilfe zweier schwach prismatischen Platten erzeugen und die sie bildenden Oberflächen mit einer durchsichtigen *Silberschicht* überziehen. Dadurch kommen auch die *vielfach reflectirten* Strahlen zur Mitwirkung, d. h. also die durch innere Reflexion entstehenden Spiegelbilder höherer Ordnung, wodurch wiederum die Interferenzringe an grosser Schärfe und Deutlichkeit gewinnen, sodass die Ringsysteme zweier Wellen sich nicht auslöschen, wenn die Minima des einen mit den Maximis des andern coincidiren, sondern *neben einander getrennt sichtlar* bleiben.

Die durch diese „versilberte" Luftplatte erreichte Auflösungskraft benachbarter Spectrallinien suchte MICHELSON später durch die Construction seines „Stufenspectroskops" zu erreichen, [5]) welches aus

---

[1]) A. A. MICHELSON. *Phil. Mag.* (5) 31. p. 338—346, 1891; 34, p. 280—299 1892; *Journ. de phys.* (3) 3, p. 5—22, 1894. Vgl. auch H. KAYSER, Handbuch der Spectroskopie. Verlag van S. HIRZL, Leipzig 1900.

[2]) Das hierzu verwendete Interferometer hatte MICHELSON schon viel früher ersonnen, um die Frage zu entscheiden ob sich der Aether mit den Körpern bewegt oder in absolutive Ruhe verharrt. (*Phyl. Mag.* (5) 13, 236—242. 1882).

[3]) A. PEROT u. CH. FABRY. *Ann. de chim. et phys.* (7) 12, p. 459—501. 1897; *Compt. rend.* 1897, 1898, 1899 und 1900; *Ann. de chim. et phys.* (7) 16 1899 und *Bulletin Astron.* Janvier 1899; vgl. auch M. HAMY, *Compt. rend.* 125, p. 1092—1094. 1897. Näheres siehe in KAYSER's Handbuch der Spectroskopie, p. 482 ff.

[4]) A. BOULOUCH. *Journ. de phys.* (2) 2 p. 316—320, 1893.

[5]) A. A. MICHELSON. *Astroph. Journ.* 8. 36—47, 1898. *Journ. de phys.* (3) 8, 305—314, 1899.

einem treppenartigen Satz von planparallelen Platten besteht und in der Wirkung einem Gitter ähnelt.

Auf indirectem Wege gelangte auch ich zur Lösung desselben Problems. Beim Studium der von mir beobachteten „Complementären Interferenzerscheinungen im reflectirten Lichte" [1]) lernte ich zunächst den Einfluss der vielfach reflectirten Strahlen auf den Intensitätsabfall vom Maximum zum Minimum der Planparallelitätsringe kennen, da diejenige Complimentärerscheinung, welche die scharfen und linienförmigen Interferenzen zeigt, ihre Existenz lediglich den vielfach reflectirten Strahlen verdankt. Von da war es nur ein kleiner Schritt zu der Erkenntnis, das auch eine planparallele Glasplatte von genügender Dimension und bei streifender Incidenz Interferenzringe mit steil abfallender Intensität erzeugen und demnach eine grosse Auflösungskraft erlangen müsse. Thatsächlich sah ich hierbei unter Anwendung von Quecksilberlicht, z. B. bei Benutzung der hellgrünen Linie, mehrere Ringsysteme neben einander, wo ich früher mit Natriumlicht nur „neutrale" Stellen beobachten konnte. [2])

Alle diese Interferenz-Spectroskoppe sind mehr oder weniger kostspielige Apparate oder erheischen eine sorgfältige Justirung und vorsichtige Behandlung Frei von beiden Uebelständen scheint mir das neue Instrument zu sein, welches im Wesentlichen aus einer *planparallelen Glasplatte von continuirlich variabler Dicke* besteht und dessen Wirkungsweise und Herstellung ich im Folgenden beschreiben will.

II. Theoretisches

a. Dissonanz und Consonanz:

Wir wollen den Specialfall näher ins Auge fassen, dass in der benutzten Lichtquelle nur *zwei vollkommen homogene* Wellen enthalten sind. Da jeder Welle ein Ringsystem zukommt, so entstehen also zwei Ringsysteme, welche sich superponiren und mehr oder weniger gegenseitig stören, falls der Gangunterschied so gross geworden ist, dass die Minima

---

[1]) O. Lummer. *Berl. Akad. Ber.* v. 3 Mai. 1900. p. 504—513.

[2]) O. Lummer: „Eine neue Interferenzmethode zur Auflösung feinster Spectralliniën" Verhdlgn. d. *Deutsch Phys. Ges.* III. N°. 7. pag. 85—98, 1901.

des einen Systems mit den Maximis des zweiten coincidirt; dieser speciale Fall der Erscheinung werde als „Dissonanz" bezeichne.

Ist λ die Länge der einen, λ' die der anderen Welle, so findet mit wachsendem Gangunterschied abwechselnd „Dissonanz" und „Consonanz" der den beiden Wellen entsprechenden Ringsysteme statt, indem sich die Minima des einen Ringsystems auf die Maxima des anderen oder die Maxima des einen auf die Maxima des andern Systems lagern. Der Gangunterschied p für den zum ersten Male Dissonanz eintritt, ist gegeben durch die Gleichung:

$$2p\frac{\lambda}{2} = (2p+1)\frac{\lambda'}{2} \qquad (1)$$

da nach p ganzen Wellenlängen der Welle λ die andere Welle λ' gerade einen Vorsprung von einer *halben* Wellenlänge hat.

Für die Linien des Natriumlichtes:

$$\lambda = 589{,}5\ \mu\mu \text{ und } \lambda' = 588{,}9\ \mu\mu$$

wird $p = 491$, d. h. es tritt eine Dissonanz nach Ablauf von 491 Ringen statt. Natürlich muss sich die Dissonanz wiederholen nach $3p$, $5p$ etc. Wellenlängen Gangunterschied, während nach $2p$, $4p$ etc. dunklen oder hellen Ringen vollständige Consonanz eintreten wird.

Für zwei Farben, deren Wellenlängen sich nur um den sechzigsten Teil der Differenz der $\mathfrak{D}$-Linien unterscheiden, ist:

$$\lambda = 589{,}5\ \mu\mu \text{ und } \lambda' = 589{,}49\ \mu\mu$$

und für sie würde $p = 29475$ werden, d. h. erst nach Verlauf von mehr 29000 Ringen würde die erste Dissonanz eintreten.

Nun ist die Phasendifferenz der Planparallelitätsringe allgemein gegeben durch die Gleichung:

$$2\,d\sqrt{n^2 - sin^2 e} \qquad (2)$$

wo d die Dicke, n den Brechungsindex der Platte und e den Distanzwinkel (gerechnet vom Lot) des betrachteten Ringes bedeutet. Sie ist für das Centrum gleich $2\,nd$, nimmt mit wachsendem Einfallswinkel ab und wird für streifende Incidenz gleich $2\,d\sqrt{n^2 - 1}$.

Die *erste Dissonanz* tritt also für die $\mathfrak{D}$-Linien im Ringcentrum bei einer Plattendicke von 0,095 mm. ein, für die 60 mal engeren Linien

erst bei einer Platte von 5,71 mm. Da diese Platte etwa 10000 Ringe zeigt, wenn man von senkrechter zu streifender Incidenz übergeht, so treten bei ihr für die *D*-Linien etwa *acht* Dissonanzen oder „neutrale" Stellen auf. Für die 60 mal engeren Linien dagegen geht wegen der Abnahme des Gangunterschiedes mit grösser werdender Incidenz die Dissonanz mehr und mehr in eine Consonanz über. Soll für diese beiden Wellen eine Dissonanz in der Nähe der *streifenden* Incidenz auftreten, so muss die Platte entsprechend dicker genommen werden. Wie eng aber auch die beiden Linien liegen mögen, die ihnen zukommenden Wellen werden bei genügender Dicke der Platte in Dissonanz gerathen und dabei werden sich, wie wir nun zeigen wollen, die beiden Ringsysteme je nach dem Uebergang der Intensität vom hellen zum dunklen Ring entweder *auslöschen* also eine „neutrale" Stelle bilden, oder zu einem *doppelten* Ringsystem zusammensetzen.

b. Abhängigkeit der Dissonanzerscheinung vom Intensitätsabfall im Ringsystem.

Der Einfachheit halber wollen wir annehmen, dass die beiden homogenen Wellen auch noch die gleiche Intensität besitzen. Dann sindim Wesentlichen zwei extreme Fälle zu unterscheiden; entweder die Intensität fällt vom Maximum zum Minimum *sinusartig* ab oder aber der Intensitätsabfall ist ein *rapider* wie bei den Gittererscheinungen.

1) Im ersteren Falle, wo ein sinusartiger Intensitätsabfall stattfindet, *löschen sich die beiden Ringsysteme am Orte der Dissonanz vollkommen aus.* Dieser Vorgang ist durch die Fig. 1 skizzirt, wo *aa* die Helligkeitsvertheilung in dem einen, *bb* diejenige im andern Ringsysteme darstellt, durch deren Superposition die Helligkeitscurve *CC* der resultirenden Erscheinung gefunden ist. Beide Einzelsysteme combiniren sich also zu einer volkommen gleichmässigen Helligkeit, deren Grösse *J* derjenigen eines jeden Einzelsystems gleichkommt.

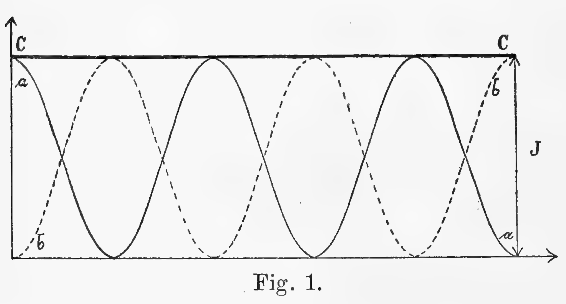


Fig. 1.

2). Im zweiten extremen Fall, wo die Intensität vom Maximum zum

Minimum sehr steil abfällt, (Fig. 2) ist die resultirende Erscheinung eine ganz andere und zwar von einander verschieden, je nachdem man scharfe *Minima* auf *hellem* Grunde (Fig. 2*a*) oder scharfe *Maxima* auf *dunklem* Grunde betrachtet (Fig. 2*b*). In beiden Specialfällen ist die Art des Abfalls ganz gleich gewählt. In beiden Figuren bedeuten wieder wie vorher *aa* und *bb* die Helligkeitscurven der beiden Einzelsysteme und *CCC* die durch Superposition gefundene Intensitätscurve des resultirenden Gesammtsystems.

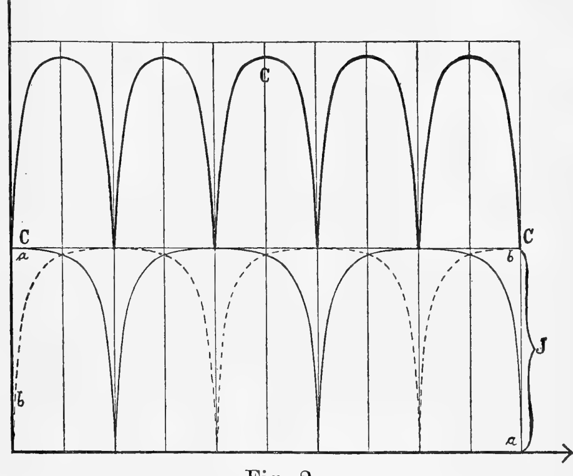


Fig. 2*a*.

Wie die Figuren ohne Weiteres erkennen lassen, findet hier keine Auslöschung statt, vielmehr entsteht ein *neuesRingsystem mit der doppelten Anzahl von Maximis und Minimis.*

Im Falle, wo jedes Einzelsystem aus feinen *dunklen* Ringen auf

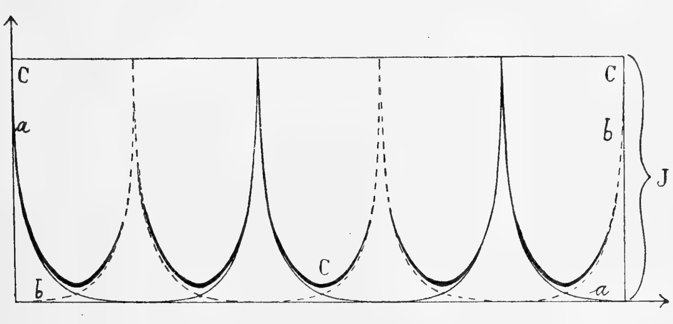


Fig. 2*b*.

hellem Grunde besteht (Fig. 2*a*) zeigt auch das Doppelsystem diesen Charakter. Während aber beim Einzelsystem *volkommene Dunkelheit* mit der Helligkeit *J* der Maxima abwechselt, weist das Doppelsystem *CC* keine volkommenen Minima auf, da hier die Maxima die Intensität

$2J$ und die Minima die Intensität J besitzen. *Der Effekt ist somit der Gleiche, als ob man das Einzelsystem überall mit der Helligkeit I, gleichmässig übergossen hätte.* Das resultirende Doppelsystem wird also im Allgemeinen weniger deutliche Ringe zeigen wie jedes Einzelsystem. Viel günstiger gestaltet sich die Lichtvertheilung in dem Falle, wo scharfe, schmale *Maxima* auf dunklem Grunde auftreten (Fig. 2 *b*). Solange sich hier nämlich die aufsteigenden Aeste der Einzelcurven *aa* und *bb* nicht schneiden, verdoppeln sich die Ringe bei vollkommener Dissonanz, *ohne ihr Aussehen zu ändern. Hier wird man also auch die doppelte Ringanzahl recht gut noch beobachten können, selbst wenn die Intensität einer der beiden Lichtwellen sehr viel kleiner ist als die der andern*, wie es meistens der Fall zu sein scheint.

III. Verwirklichung des rapiden Intensitätsabfalls bei den Planparallelitätsringen.

Gewöhnlich betrachtet man bei den Interferenzerscheinungen planparalleler Platten nur die Interferenz des an der vorderen und hinteren Fläche der Platte reflectirten Strahles (1 und 2 Fig. 3) und erhält so auch die Lage und Gestalt der Interferenzcurven ganz richtig. Will man aber ausserdem die Helligkeits*vertheilung* im Ringsystem bestimmen, so musz man nothwendig auch die *vielfach reflectirten* Strahlen (3, 4, 5 etc. bis ∞) in die Berechnung ziehen.

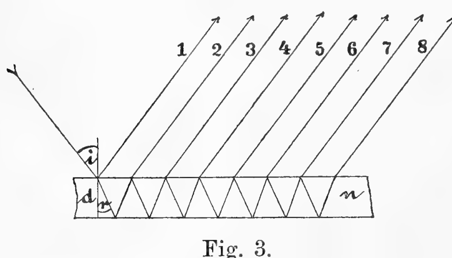


Fig. 3.

Für die Orte der Maxima und Minima ist dies auf eine Einwendung Poisson's hin zuerst von Fresnel geschehn [1]). Ganz allgemein für jeden Einfallswinkel hat für die sog. „Farben dünner Blättchen" Airy [2]) diese Berechnung durch-

---

[1]) M. Poisson. (*Ann. de chim. et phys.* Bd. 22, 1823) und A. Fresnel (*Oeuvres compl.* Bd. 2. S. 247).

[2]) G. B. Airy. (*Phil. Mag.* (3) Vol. II, p. 20. 1833).

geführt. Seine Theorie gilt aber nicht nur für dünne Blättchen, sondern sie ist auch auf die im Unendlichen betrachteten Ringe an *dicken* planparallelen Platten anwendbar.

So kommt es dass die Theorie da war, noch ehe diese Ringe überhaupt beobachtet waren. [1])

Ist i der Einfallswinkel des ankommenden Strahles und r der zugehörige Brechungswinkel, so ist $n = \sin i / \sin r$ der Brechungswinkel der Platte und $\beta = \frac{4\pi n d \cos r}{\lambda}$ die Phasendifferenz zwischen je zwei benachbarten Strahlen des Complexes (1 bis ∞) wenn d die Plattendicke und λ die Wellenlänge des Lichtes bedeuten. Bezeichnen wir ferner mit „Eins" die Amplitude des einfallenden Lichtes und mit σ^2 den Reflexionsfactor, so ist nach AIRY [2]) die Intensität im Vereinigungspunkt *aller* Strahlen 1 bis ∞ im reflectirten Lichte proportional dem Ausdruck:

$$I = \frac{4\sigma^2 \sin^2 \beta/2}{(1-\sigma^2) + 4\sigma^2 \sin^2 \beta/2}; \tag{3}$$

Nach FRESNEL gilt nur für das z. Bsp. *in* der Einfallsebene polarisirte Licht bei der Reflexion an einer Glasfläche:

$$\sigma = \frac{\sin(r-i)}{\sin(r+i)} \tag{4}$$

welche Grösse beim Brechungsindex $n = 1{,}5$ der Platte für die verschiedenen Einfallswinkel folgende Werthe annimmt:

i	0	30	40	60	75	83	88	90	Grad.
σ	0,20	0,24	0,28	0,42	0,63	0,80	0,95	1	

[1]) Denn selbst HAIDINGER, dem man die Entdeckung der Planparallelitätsringe zuschreibt, theilt seine Beobachtungen erst im Jahre 1849 mit. Uebrigens hat HAIDINGER nicht vollständige Ringe beobachtet, sondern nur Interferenzstreifen welche im Gegensatz zu den NEWTON-FIZEAU'schen Streifen beim Wandern des Auges nicht still stehen bleiben, sondern *mitwandern*. Auch vermag HAIDINGER keine Erklärung dieser auffallenden Erscheinung zu geben.

[2]) G. B. AIRY, *Phil. Mag.* (3) II, 20, 1833.

Der Werth von σ^2 gibt an, welcher Bruchtheil vom auffallenden Licht reflectirt wird.

Schreibt man die obige Intensitätsformel in folgender Weise:

$$I = \frac{1}{1 + \frac{(1 - \sigma^2)^2}{4\,\sigma^2\,sin^2\,\beta/2}} \tag{5}$$

und bedenkt, dass $sin^2\,\beta/2$ vom Maximum zum Minimum zwischen den Werthen Eins und Null schwankt, so erkennt man ohne viel Rechnung dass der Intensitätsverlauf vom hellen zum dunklen Ring ein *sinusartiger* sein wird, solange der Werth von σ genügend klein ist, während

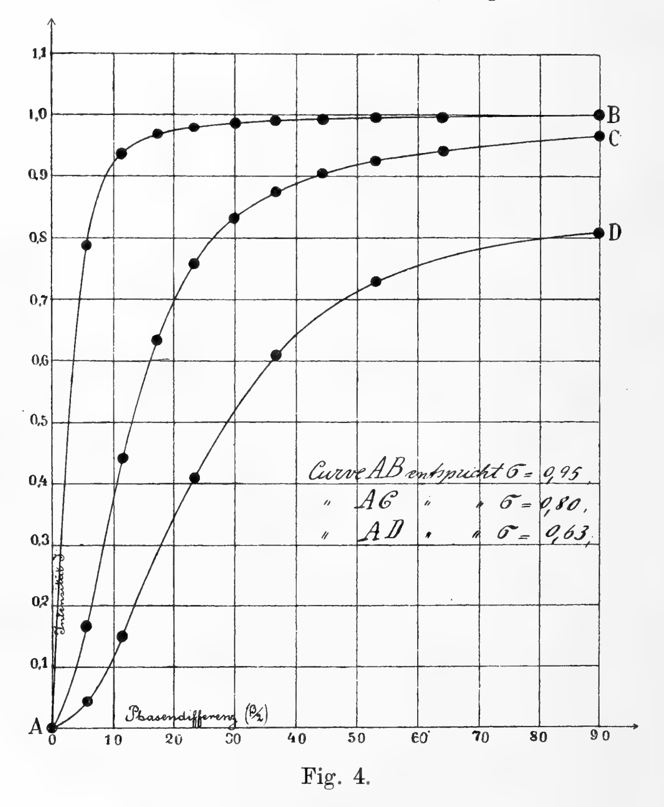


Fig. 4.

der Intensitätsabfall ein um so steilerer wird, ja näher σ dem Werthe Eins kommt.

Zur besseren Uebersicht sind in Fig. 4 die Intensitätscurven für drei

Werthe von σ eingezeichnet. Die Curven *AB*, *AC* und *AD* entsprechen den Werthen $\sigma = 0{,}95$; $0{,}80$; und $0{,}63$ und geben an, wie die Intensität in Bruchtheilen der auffallenden Intensität (Eins) vom Minimum zum Maximum für gleiche Theile der Phasendifferenz ($\beta/2$) fortschreitet.

Man erkennt aus der Figur, dass für den höchsten Werth von $\sigma = 0{,}95$, falls also 90 % des auffallenden Lichtes direct an der Plattenoberfläche reflectirt werden, der Intensitätsabfall ähnlich demjenigen in einem Gitterspectrum wird.

Diese Ueberlegungen sind im Wesentlichen auch von Perot und Fabry angestellt worden und vor ihnen hatte schon Boulouch die beiden Fälle genannt, in denen der Reflexionsfactor σ hohe Beträge erreicht: nämlich *streifende Incidenz* oder *durchsichtige Versilberung* der Plattenoberflächen.

Um in dem ersteren von mir behandelten Falle aber möglichst *alle* vielfach reflectirten Strahlen auch zur Entstehung und Mitwirkung gelangen zu lassen, muss die planparallele Platte genügend grosse Dimensionen erhalten. Im zweiten, von Perot und Fabry verwirklichten Falle muss die Silberschicht genügend durchsichtig sein.

Die versilberte Platte entspricht übrigens wegen der mit jeder Reflexion verbundenen Absorption nicht genau den durch die Airy'sche Formel gegebenen Verhältnissen. Wegen dieser Absorption dürfte auch die schräg gestellte Glasplatte bei geeigneten Dimensionen einen grösseren Werth von σ und damit einen steileren Intensitätsabfall zu verwirklichen gestatten, wie die versilberte Platte bei senkrechtem Durchgang der Strahlen. *Hand in hand mit dem Werthe von σ geht aber die Auflösungskraft der Planparallelitätsringe.*

Die in der Tafel 4 gezeichneten Curven geben zugleich ein Bild der Intensitätsvertheilung, welche der Gesammterscheinung (Strahlen 1 bis ∞) im *durchgehenden* Lichte zukommt. Um die Intensitätscurven für diesen Fall zu erhalten, braucht man nur die Figur in der Ebene der Zeichnung um 180 Grad zu drehen und die Ordinaten umgekehrt zu zählen, also die Intensität da gleich Eins zu setzen, wo jetzt Null steht. Während also im *reflectirten* Lichte vollkommene *Minima* auf hellem Grunde entstehen, weist die Erscheinung im *durchgehenden* Lichte *Maxima* auf *dunklem* Grunde auf. Der erstere Fall entspricht den in Fig. 2*a* ange- nommenen, der zweite den in Fig. 2 *b* zu Grunde gelegten Verhältnissen.

Wirken wie bei den „Complementärerscheinungen im reflectirten Lichte" nicht alle Strahlen mit, sondern nur gewisse Complexe (1,2 bezw. 3 bis ∞) so ist die Intensitätsvertheilung eine ganz andere als die durch Fig. 4 wiedergegebene. Darüber werde ich an anderem Orte berichten.

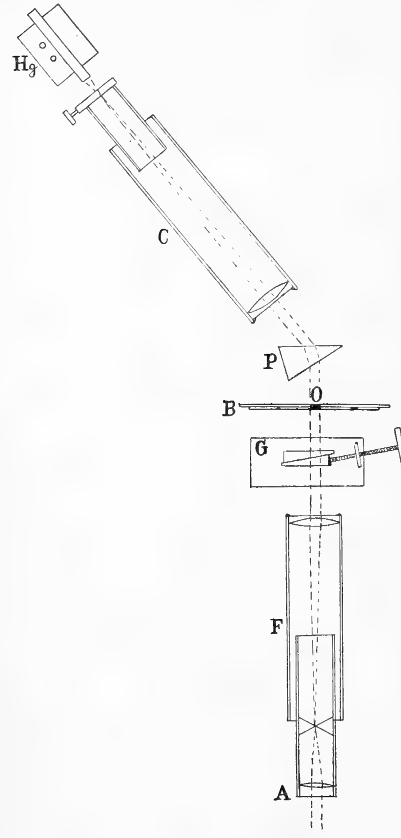


Fig. 5.

IV. Versuchsanordnung und Herstellung der planparallelen Glasplatte variabler Dicke.

a. Versuchsanordnung. Das neue Interferenz-Spectroskop ist schematisch in Fig. 5 abgebildet und ähnelt im Grossen ganzen einem Spectralapparat. Die von der Quecksilberlampe [1]) *Hg* vor dem Spaltrohr *C* ausgehenden Strahlen, verlassen das Objectiv von *C* als parallele Strahlencylinder, durchsetzen das Prisma *P* (eventuell mehrere Prismen) und treffen auf die Blende *B* mit verschieden grossen Oeffnungen. Nach ihrem Austritt aus 0 fallen die Strahlen auf die planparallele Glasplatte *G*, welche auf dem Tischchen des Spectrometers drehbar befestigt ist, um nach Durchlaufen derselben vom Fernrohrobjectiv in seiner Brennebene vereinigt zu werden. Mittels des Oculars *A* sieht man daselbst bei auf Unendlich eingestelltem Fernrohr erstens die verschieden farbigen Spaltbilder, welche den einzelnem *Hg*-Linien zukommen und zweitens in diesen farbigen

[1]) L. Arons. *Wied. Ann.* 47, 767, 1892 und 58, 73, 1896. Ich benutze die Arons'sche Lampe in der von mir angegebenen Form. welche in der Z. S. f. Instrkde 1895 (Bd. 15 S. 294 und Beiblatt dazu 1896 S. 93) und 1901 (Juliheft S. 201—204) beschrieben ist.

Bildern *die der Glasplatte G zukommenden Interferenzkurven.* Es sind dies Ringsegmente, deren Centrum man nur beobachtet, falls die Strahlen genau normal zur Platte verlaufen, welche sich aber bei schräger Incidenz immer mehr geraden Linien nähern. Bei Anwendung einer genügend grossen Dispersion kann man den Spalt sehr weit öffnen, ohne dass die verschieden farbigen Spaltbilder sich berühren, sodass man bei normalem Einfall der Strahlen wenigstens die dem Centrum benachbarten Kreise vollständig sieht. Dies ist natürlich noch einfacher zu erreichen durch Anwendung „homogener" Flammen, bei denen Collimator *C* und Prisma *P* ganz fortfallen können.

b. Herstellung und Montirung der planparallelen Glasplatte variabler Dicke.

In Fig. 6 ist der Interferenzapparat für sich besonders abgebildet. Sie zeigt, dass die planparallele Glasplatte aus den beiden Glaskeilen 1 und 2 besteht, von denen 1 auf seiner Unterlage (ebene Spiegelglasplatte) festliegt, während 2 auf ihr mittels der Micrometerschraube *S* verschiebbar ist. Um die Verschiebung möglichst continuirlich bewirken zu können, ist die Schraube mit einem sehr feinen Gewinde von $^1/_2$ mm.

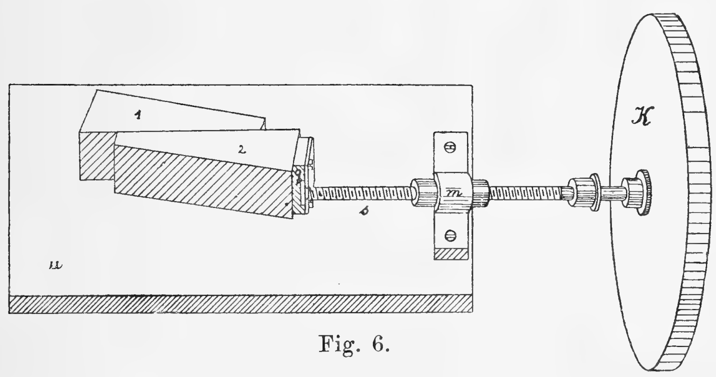


Fig. 6.

Ganghöhe und mit einem grossen Kopf *K* aus Kork versehen. Die Axe der Schraube ist möglichst parallel der Trennungsfläche beider Keile und der Grundfläche *u* gerichtet. Das Ende der Schraube ist lose gelagert in einem Messungbehälterchen *q* von geeigneter Form, welches mittels Wachskitts am beweglichen Keil 2 befestigt ist. Dadurch ist bewirkt, dass man den beweglichen Keil vorwärts und rückwärts schieben kann. Die Spiegelglasplatte und die Mutter *m* der Schraube sind fest auf die Spiegelglasplatte *u* gekittet, welche ihrerseits vom Tischchen *P* des Spectrometers getragen wird.

Die Herstellung des Doppelkeils geschieht in folgender Weise. Eine runde Glasscheibe von geeigneter Dicke und Grösse (Fig. 7) wird auf beiden Seiten angeschliffen, wobei darauf geachtet wird, dass die beiden Flächen den vorgeschriebenen Winkel mit einander bilden und möglichst eben und gut polirt sind. Von der Ebenheit überzeugt man sich am genauesten mit Hilfe der Interferenzen, die man in einer dünnen Luftschicht zwischen der zu prüfenden Fläche und einer ebenen Normalfläche erzeugt. Sind beide Flächen event. durch mehrmaliges Nachpoliren vollkommen eben, dann schneidet man aus dem runden Glasstück einen *Keil* AG heraus und zwar derart, dass die Grundflächen $DHGC$ und $AEFB$ wenigstens ungefähr senkrecht auf der idealen Schnittlinie der Keilflächen $AEHD$ und $BFGC$ stehen. Die genauere Orientirung geschieht dann am Keil selbst.

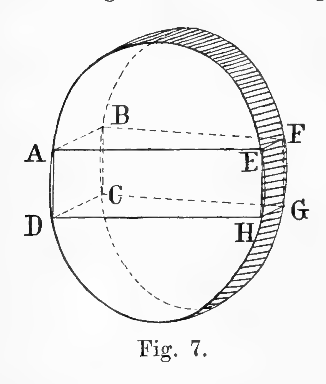


Fig. 7.

Dazu setzt man ihn auf das Tischchen eines Spectrometers, welches mit einem Gauss'schen Ocular versehen ist und lässt das Fadenkreuz abwechselnd an beiden Keilflächen spiegeln. Man schleift nun so lange die Grundflächen, bis beim Drehen des Tischchens mit dem Keil sowohl das Spiegelbild an der einen wie an der anderen Keilfläche genau mit dem wirklichen Fadenkreuz zusammenfällt.

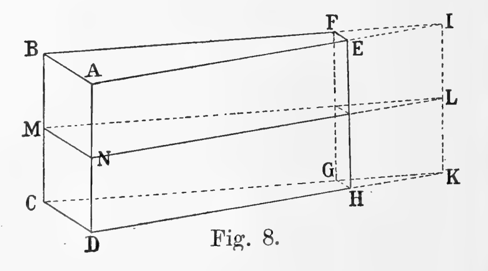


Fig. 8.

Erst wenn dies für beide Grundflächen bewerkstelligt ist, steht die

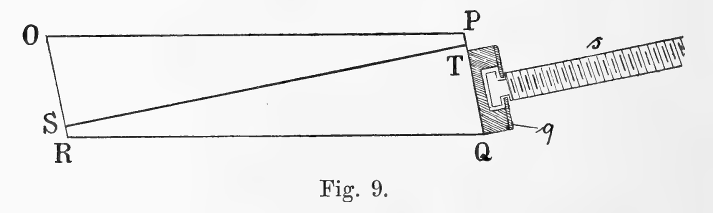


Fig. 9.

ideelle Schnittlinie IK (Fig. 8) beider Keilflächen auf diesen senkrecht. Dann braucht man blos noch den Keil parallel zu einer der Grundflächen

längs *MNL* in zwei Theile zu zerschneiden um aus diesen die planparallele Platte *O P Q R* (Fig. 9) zusammensetzen zu können.

Um den störenden Reflex zwischen den beiden sich berührenden Keilflächen zu eliminiren und um gleichzeitig beide ohne Druck und grossen Zwang mit einander so zu verbinden, dass sie noch gegen einander leicht verschiebbar sind, verkitte ich sie längs *S T* mittelst einer dünnen Oelschicht. Käufliches reinstes Provenceroel hat sich hierbei recht gut bewährt.

Bevor man die beiden Keilzwillinge verkittet, überzieht man sie auf chemischem Wege mit einer dünnen, *durchsichtigen* Silberschicht, welche man dann sorgfältig wieder von den zu verkittenden Oberflächen durch Salpetersäure entfernt.

Nachdem man die unversilberten Keilflächen gut gereinigt und von allen Staubtheilchen möglichst befreit hat, bringt man einen Tropfen Oel auf das Ende der einen horizontal gehaltenen Keilfläche und schiebt vorsichtig die Fläche des anderen Keils darüber hin, vor sich das überflüssige Oel mit dem etwa von der Fläche aufgenommenen Staubtheilchen herschiebend.

V. Resultate und Schluss.

Das neue Interferenzspectroskop ist gleichsam das Bindeglied zwischen der versilberten Luftplatte und der schräg gestellten Glasplatte grosser Dimension. Man ist nämlich bei der beschriebenen Glasplatte variabler Dicke nicht allein auf die normale Incidenz beschränkt wie bei der versilberten Luftplatte, während anderseits die streifende Incidenz vollkommen ausgeschlossen ist.

Trotzdem die Flächen bei dem bisher ausgeführten Doppelkeil wegen der grossen Schärfe des Keilwinkels keineswegs absolut eben sind, erhält man mit ihm selbst bei Anwendung einer relativ grossen Oeffnung 0 (Fig. 5) das Ringsystem schon recht deutlich. Die Schärfe der Interferenzen wird aber eine ausserordentliche, wenn man die Oeffnung sehr klein macht, sich eine geeignete Stelle aussucht und bei einem passenden Einfallswinkel beobachtet.

Sehr schön ist das Spiel der abwechselnden Dissonanz und Consonanz, welches die beiden gelben Quecksilberlinien ($\lambda_1 = 0{,}5791\ \mu$

und $\lambda_2 = 0{,}5770\ \mu$) mit einander treiben, wenn man die Schraube ganz langsam bewegt. Aber auch die von Perot und Fabry erwiesene Thatsache, dass jede der beiden gelben Wellen noch je einen Trabanten besitzt, kann man genau beobachten. Sie gibt sich dadurch kund, dass ausser den Ringsystemen, welche den Hauptlinien zukommen, zumal im Falle der Consonanz beider, noch Systeme feinerer Streifen sichtbar sind. Um jede Linie für sich untersuchen zu können, muss man freilich mindestens 2 Prismen anwenden.

Auch bei der hellgrünen *Hg*-Linie kan man ausser der Hauptwelle noch einen ziemlich kräftigen Trabanten erkennen. Dass beide Wellen vielleicht wieder zusammengesetzterer Natur sind, dafür sind hier nur Andeutungen da, während die schräg gestellte Glasplatte von 15 cm. Durchmesser und 5,4 mm. Dicke bei streifender Incidenz die hellgrüne *Hg*-Linie sogar in eine Hauptlinie und drei bis vier Trabanten auflöst. Da Perot und Fabry nur zwei Trabanten angeben, scheint meine früher ausgesprochene Vermuthung [1]) thatsächlich richtig zu sein, dass die schräggestellte Glasplatte grosser Dimension an Auflösungskraft auch der versilberten Luftplatte von Perot und Fabry überlegen ist. Ausserdem steht die versilberte Luftplatte und demnach auch der beschriebene Doppelkeil variabler Dicke hinter der schräggestellten Glasplatte grosser Dimension zurück in Bezug auf die Untersuchung der *lichtschwächeren* *Hg*-Linien im dunkel grünen und blauen Theil des Sprectrums.

Trotz der geringeren Leistungsfähigkeit dürfte der neue Apparat wenigstens für Demonstrations- und Laboratoriumszwecke auch neben den vollkommeneren Interferenzspectroskope einen Platz sich erringen. Genauere Beobachtungen an dem neuen, in Arbeit befindlichen Doppelkeil von grösserer Dicke und stumpferem Winkel aber können erst über seine Leistnng entscheiden, bezw. zeigen, wieweit er an Auflösungskraft hinter derjenigen der anderen Apparate zurückbleibt.

Charlottenburg, 14 Sept. 1901.

---

[1]) O. Lummer. Verhdlgn. d. *Deutsch. Phys.* Ges. III n° 7 p. 95. 1901.

LA DÉCLINAISON DE LA POLAIRE D'APRÈS LES OBSERVATIONS FAITES A KÖNIGSBERG DE 1820 A 1849 ET LE MOUVEMENT PROPRE DE CETTE ÉTOILE

PAR

E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.

I. Introduction.

1. Lorsqu'en 1879 j'eus terminé la détermination de l'obliquité de l'Ecliptique d'après les observations faites à Leyde de 1864 à 1876 [1]), le désir me vint de faire encore une détermination aussi exacte que possibble de cette obliquité pour une époque reculée, afin d'en déduire une contribution à la connaissance de la variation séculaire de cet élément important de notre système. Il me semblait que dans ce but il fallait m'adresser en premier lieu à la grande série d'observations du soleil faites à Königsberg depuis 1820 avec le cercle méridien de Reichenbach.

Comme je l'avais fait pour les observations de Leyde, je voulus faire usage exclusivement des déclinaisons, mais il va de soi que, si je voulais tâcher d'obtenir de meilleurs résultats qu'il n'avait été possible à Leverrier, il ne fallait pas adopter ces déclinaisons telles qu'elles sont publiées dans les „*Königsberger Beobachtungen*", mais qu'il était nécessaire de faire d'abord une nouvelle discussion des éléments de réduction employés pour les déduire.

Je ne puis pas insister ici sur les détails de mes premières recherches

---

[1]) E. F. Van de Sande Bakhuijzen. Bepaling van de helling der ecliptica uit waarnemingen volbracht aan de sterrenwacht te Leiden. Leiden 1879.

sur ces éléments de réduction. Qu'il me suffise de dire que j'acquis bientôt la conviction que, pour obtenir des résultats dont l'exactitude serait en harmonie avec celle des observations elles mêmes, il fallait commencer par faire des recherches de longue haleine concernant les observations des étoiles fondamentales faites avec le même instrument. Dans une autre direction encore je fus amené à élargir considérablement le champ de mes recherches. Tandis que j'avais d'abord voulu me restreindre à la période 1820—1830, j'allais bientôt jusqu'à 1840 pour embrasser dans mes calculs l'importante série d'observations faite de 1836 à 1840 et à la fin il me parut recommandable d'aller encore plus loin. On sait qu'en 1841 on a installé à Königsberg, à côté du cercle de REICHENBACH, un nouveau cercle méridien construit par REPSOLD, avec lequel BESSEL fit, à la fin de sa vie, ses mémorables observations des étoiles fondamentales, et qui fut employé plus tard dans le même but par BUSCH. Comme ces observations sont d'une haute exactitude il me semblait très important de pouvoir y comparer les observations contemporaines faites avec l'autre cercle. Les deux instruments se trouvant dans la même salle, il est probable que toutes les particularités de la réfraction, tant celles qui dépendent des conditions extérieures, que celles qui ont leur origine dans les différences de température dans la salle et au dehors, seront les mêmes dans les deux cas. Il en est de même évidemment pour les variations de la latitude et ainsi on pouvait d'une part contrôler directement les constantes instrumentales de l'ancien cercle au moyen de celles du nouveau et déduire d'autre part des observations avec le nouveau cercle des données importantes pour la connaissance de la réfraction, valables aussi pour l'ancien.

2. Je résolus donc de faire une étude d'ensemble sur toute la période de 1820 à 1849; les observations du soleil furent forcément reléguées au second plan et les déclinaisons des étoiles fondamentales et celles des étoiles circumpolaires, avec les constantes à en déduire devinrent le sujet principal de mes études.

La première chose à faire était la réduction des observations de α et δ Ursae minoris, qu'on pouvait emprunter en partie aux „*Kön. Beob.*", pour en déduire d'abord des valeurs pour leur déclinaison, puis une première approximation pour les lieux du pôle sur le cercle. En second lieu venait la réduction des 36 étoiles fondamentales.

C'est vers 1884 que je commençai mes calculs et dans les années

suivantes ils firent quelques progrès; malheureusement après 1890 d'autres travaux m'empêchèrent de les poursuivre. Les calculs étaient à peu près terminés pour α Ursae min. et pour la plus grande partie pour δ Ursae min., tandis que pour les étoiles fondamentales quelques travaux préparatoires avaient été faits, dont le principal était la construction, pour la période 1820—1839, d'éphémerides pour la réduction des déclinaisons au lieu moyen, calculées avec les constantes de Struve-Peters.

3. Mes calculs restaient en cet état, quoique j'espérais toujours pouvoir les poursuivre, jusqu'à ce que récemment les importantes recherches de MM. Campbell [1]) et Hartmann [2]) sur le mouvement de α Ursae min. dans la ligne de vision me les firent reprendre pour autant qu'ils avaient rapport à la déclinaison de cette étoile.

Les recherches en question apprirent que le mouvement de la Polaire dans la ligne de vision accuse, outre une périodicité d'à peu près 4 jours, encore une variation de vitesse dont la période doit embrasser au moins 15 années et, comme le fait remarquer M. Hartmann, il est probable que ce dernier mouvement doit se traduire aussi par une variabilité assez prononcée du mouvement propre sur le sphère.

Je me rappelai alors que dans le temps les résultats des observations de la Polaire faites à Königsberg m'avaient fait croire un instant à un mouvement propre variable, mais qu'en somme la réalité du phénomène m'avait paru douteuse. Maintenant ces résultats se présentaient sous un nouveau jour et il me semblait que, quoi qu'on doive penser de leur signification, il y aurait quelque intérêt à les faire connaître. C'est ce qui m'engagea à faire une révision de mes calculs et à les compléter encore sur quelques points et je me permets à présent d'en donner ici un exposé succinct. Je traiterai d'abord les observations faites au cercle de Reichenbach, en second lieu celles faites au cercle de Repsold, et enfin je mettrai les résultats acquis en regard de quelques résultats obtenus ailleurs.

---

[1]) W. W. Campbell. On the variable velocity of Polaris in the line of sight. *Publ. Astron. Soc. of the pacific.* Vol. XI, p. 195.

[2]) J. Hartmann. Die Bewegung des Polarsterns in der Gesichtslinie. *Sitzber. Akad. Berlin* 18 April 1901.

II. Observations de la Polaire au cercle de Reichenbach.

4. *Méthode d'observation.* Le cercle de Reichenbach a été installé en 1819 et les observations avec cet instrument, parmi lesquelles celles des étoiles fondamentales prirent une large place, commencèrent en Février 1820. Elles furent d'abord faites par Bessel lui même qui les continua avec quelques interruptions, pendant lesquelles les adjoints de l'observatoire Rosenberger et Anger prirent sa place [1]), jusqu'au mois de Juin 1831. Ce fut alors que l'instrument fut confié à l'astronome adjoint Busch qui succéda à Bessel, après sa mort en 1846, et continua les observations au cercle de Reichenbach jusqu'en Février 1848. Il alla se vouer alors exclusivement au cercle de Repsold et les observations des étoiles fondamentales avec l'ancien cercle ne furent plus continuées régulièrement.

Pour obtenir les déclinaisons des étoiles fondamentales, on détermina directement leur distance au pôle, dont le lieu sur le cercle fut fixé par l'observation des deux culminations de l'une des deux étoiles α et δ Ursae minoris. Ces étoiles furent observées aussi souvent que possible et généralement dans les premières années, lorsqu'on en avait observé un nombre suffisant de culminations, on retourna le cercle; plus tard les retournements devinrent plus rares. Puisque les verniers se trouvaient sur un cercle-alhidade se retournant avec l'instrument, et dont la position par rapport à l'horizon était donnée par la lecture d'un niveau, la latitude pouvait être déduite en combinant les lieux du pôle avant et après un retournement, mais on n'en a pas besoin pour déterminer les déclinaisons.

Dans les deux premières années 1820—21 et puis encore dans la période 1836—40 les efforts étaient dirigés tout spécialement vers la détermination exacte des déclinaisons fondamentales. Au moyen des observations de la première période, Bessel construisit son catalogue bien connu de la 7e *Abth.* des *Königsb. Beob.* et il en déduisit les constantes de son instrument et de la réfraction. On sait que ces observations ont

---

[1]) Rosenberger observa du 28 Mars au 25 Avril 1825; Anger en 1827 du 11 Mai au 20 Août, en 1828 du 27 Juillet au 11 Août, en 1829 du 18 Juillet au 22 Août, puis de 1830 9 Juillet jusqu'en 1831 Mars.

fourni les bases de ses „*Tabulae Regiomontanae*". Dans la seconde période Busch exécuta un travail analogue dont Bessel publia les résultats dans les *Astr. Nachr.* N°. 422.

Dans ces deux périodes les étoiles furent aussi observées autant que possible par réflexion, dans la première sur un bain d'eau, dans la seconde sur un bain de mercure. En outre dans la seconde période Bessel introduisit la détermination du nadir, qui cependant resta d'un usage assez restreint et fut à peu près abandonnée après 1841. De la sorte il y a une partie des observations pour lesquelles on pourrait déduire les déclinaisons d'une autre manière encore que celle mentionnée plus haut. J'en parlerai plus loin.

La Polaire fut généralement pointée 5 fois (chaque fois avec lecture des 4 verniers) à chaque culmination, à peu près symétriquement par rapport au méridien. Les observations par réflexion furent faites aux mêmes culminations que les observations directes; généralement on fit 6 pointées dont 3 avant et 3 après les pointées sur l'image directe. Le nombre des observations directes obtenues entre 1820 et 1848 est environ 2200 (c. à d. environ 11000 pointées). La Polaire fut observée par réflexion 68 fois dans les années 1820—21 et 71 fois dans la période 1836—1839.

5. *Réduction au méridien.* Les *Königsb. Beob.* contiennent pour chaque observation d'abord la lecture des 4 verniers et celle du niveau, puis la moyenne des 4 verniers *corrigée* pour la déviation du niveau. Pour la Polaire on y trouve aussi les temps des pointées suivant la pendule et les réductions au méridien. Ces dernières représentent seulement l'effet de la courbure du parallèle et non celui d'une inclinaison du fil horizontal. Cependant, vu la symétrie habituelle des pointées, l'influence d'une telle inclinaison sur leur moyenne ne peut qu'être fort petite et il semblait superflu de faire encore des recherches spéciales à ce sujet.

J'ai donc appliqué aux lectures moyennes du cercle les réductions au méridien empruntées aux *K. B.*, puis formé leur moyenne pour chaque culmination. Généralement les lectures réduites au méridien s'accordent très bien entre elles et il est rare que la plus grande différence atteigne 3″. Lorsque je trouvais de telles différences les réductions étaient contrôlées par un nouveau calcul, ce qui me fit découvrir plusieurs erreurs.

C'est aussi de cette manière que je découvris que, pour toutes les observations de la Polaire faites après 1835, il s'était glissé dans les réductions au méridien une erreur systématique, augmentant à mesure qu'on s'éloignait de 1835. Je m'assurais qu'on avait employé pour calculer ces réductions, non la déclinaison pour l'époque, mais toujours celle pour 1835. L'erreur résultant de cette inadvertance est surtout sensible pour les observations par réflexion faites dans les grands angles horaires; ainsi en 1839 l'erreur pour la moyenne des 6 pointées atteignit déjà 0″,19. Pour toutes ces observations j'ai fait un nouveau calcul.

L'erreur est beaucoup plus petite pour les observations directes, mais elle atteint déjà pour la moyenne des pointées des valeurs — en 1840 0″,04 en 1844 0″,07, en 1848 0″,10 — nullement négligeables pour la moyenne d'un grand nombre d'observations. En général ces réductions n'ont pas été calculées de nouveau et, comme les observations ont été faites presque toujours aux mêmes angles horaires, je me suis contenté d'appliquer au résultat moyen de chaque culmination une correction constante pendant l'année.

6. *Instruments météorologiques. Réfraction.* Considérons d'abord les instruments météorologiques employés à Königsberg.

La température extérieure était donnée dans les premières années par un thermomètre de Schafrinsky avec échelle Fahrenheit dont Bessel détermina les erreurs par sa méthode de calibration; ces erreurs variaient très sensiblement pour les différentes parties de l'échelle. En 1822 Bessel remplaça ce thermomètre par un autre dont il avait lui-même après une calibration préalable rectifié l'échelle; ce thermomètre s'étant cassé en 1833 on employa encore pendant deux années l'ancien thermomètre de Schafrinsky, puis un nouveau thermomètre calibré par Bessel, puis muni d'une échelle rectifiée.

Le baromètre employé pendant la période entière 1820—1848 était un instrument à cuvette de Schafrinsky avec échelle en lignes de Paris. La correction pour la capillarité était de $+ 0^l,5$ et en 1822 Bessel reconnut qu'il fallait ajouter en outre une correction de $+ 0^l,5$ pour l'échelle, donc en total une correction de $+ 1^l,0$. Des comparaisons faites régulièrement avec un baromètre à siphon de Pistor il semble résulter qu'après 1840 la correction du baromètre de Schafrinsky avait augmenté et était devenu d'environ $+ 1^l,3$.

Le thermomètre intérieur était à degrés centigrades; sa correction n'est pas connue.

Depuis 1822 on a appliqué, avant de calculer les réfractions, aux lectures du thermomètre et du baromètre les corrections reconnues nécessaires, mais on a toujours retenu les mêmes valeurs sans faire attention à leurs variations éventuelles. Je ne m'en occuperai non plus, puisque pour mon but immédiat, la déclinaison de la Polaire de petites erreurs constantes de la réfraction n'ont aucune importance.

Donc pour toutes les observations depuis 1822 je pouvais prendre simplement les réfractions telles qu'elles se trouvent dans les *K. B.* et il fallait seulement appliquer des corrections à celles des deux premières années 1820—21 pour lesquelles elles ont été calculées 1e avec les tables primitives de BESSEL des „*Fundamenta astronomiae*", 2e avec les lectures du thermomètre non corrigées, 3e avec les lectures du baromètre corrigées seulement de $+ 0^{l},5$. Les corrections exigées par ces trois circonstances peuvent être réunies dans une petite table ayant pour argument la température [1]).

Tandisque de petites erreurs constantes dans les réfractions admises peuvent être négligées ici, il en est tout autrement de celles dépendant de l'heure de la journée et en premier lieu de celles qui résultent d'une différence entre les températures extérieure et intérieure; j'en parlerai plus loin.

7. *Réduction au lieu moyen*. Les réductions ultérieures ne se trouvent pas dans les *K. B.*

Pour la réduction au lieu moyen il me semblait désirable de ne pas calculer les corrections à appliquer aux *Tabb Regiom.*, mais de refaire le calcul en entier avec les constantes de STRUVE-PETERS. Je voulais tenir

---

[1]) La table de correction donnée dans *K. B.* Abth. VII, p. XXXVIII doit encore être corrigée pour la petite erreur signalée par ENCKE (voir Abth. VIII p. XV). L'erreur de l'échelle du baromètre, non encore reconnue alors, n'a *ici* aucune influence. Je me suis encore assuré de l'exactitude de la table de correction obtenue ainsi 1e en calculant séparément l'influence des circonstances mentionnées, 2e en faisant usage des corrections empiriques résultant immédiatement de la discussion des observations sans considérer les erreurs des instruments météorologiques.

compte aussi des termes du second ordre, car quoique leur influence soit petite (au maximum 0″,10) elle ne varie que lentement et se fait donc sentir aussi sur la moyenne d'un grand nombre d'observations. Au contraire je pouvais négliger les termes de la nutation de courte période dépendant de la longitude de la lune.

Pour les années 1820—1839 j'ai calculé, d'après les „*Tabulae Quantitatum Besselianarum*", une éphemeride de 10 à 10 jours; pour 1840—1849 j'ai pris une intervalle de 20 jours et pour ces années l'éphémeride ne m'a pas servi à interpoler directement mais seulement à déduire des corrections pour le *Berliner Jahrbuch* [1]).

Pour calculer les termes du second ordre je me suis servi de la formule de Fabritius (*Astr. Nachr.* N°. 2072, 2073) qui est d'un emploi si commode, et d'après laquelle j'ai construit une petite éphémeride. Seulement il faut faire attention, qu'en employant cette formule qui contient les puissances et produits des termes du premier ordre non développées, la définition du lieu moyen de l'étoile n'est plus tout à fait la même, que lorsqu'on fait usage des formules développées où l'on n'a retenu que les termes périodiques.

8. *Précession. Mouvement propre.*

J'ai fait usage de la constante de la précession de O. Struve et du mouvement propre déduit par M. Auwers, qui, en dehors de termes périodiques éventuels, ne peut qu'être fort peu en erreur. Ce mouvement propre est sensiblement 0″,000 pour les équinoxes entre 1820 et 1850.

9. *Erreurs de division.* En dernier lieu je parlerai des corrections qui peuvent être appliquées aux résultats moyens, c'est à dire de celles qui sont nécessitées par les erreurs de division et la flexion du cercle méridien.

Dans la 7e *Abth.* Bessel décrit ses mesures des erreurs de division (p. IV—VIII). Il les détermina d'abord de 15° à 15° en plaçant deux paires de microscopes successivement à des distances de 60°, 45°, 30°

---

[1]) Pour ces dernières années les *Tabb. Quant.* aussi bien que le *Berl. Jahrb.* contiennent les termes à courte période.

et 15°; des mesures de ces intervalles il déduisit les valeurs les plus probables des erreurs. Ensuite il sub-divisa encore les intervalles de 15° en plaçant les microscopes d'abord à une distance de 7°30′, puis à une de 7°30′, + 3°45′ = 11°15′. Il obtenait ainsi toutes les erreurs de 3°45′ à 3°45′ et enfin une interpolation graphique lui donna *la partie régulière* des erreurs pour chaque lecture du cercle. Pour éviter de grandes complications dans l'application des corrections, Bessel admit que la coïncidence entre les traits de la division et ceux des verniers a toujours lieu au milieu de ces derniers, c'est à dire à une distance de 2°15′ du point zéro; il diminua donc l'argument de sa table de correction de 2°15′.

Cependant il paraît que dans la déduction des erreurs de division pour les multiples de 15° il s'est glissé une erreur. Dans une de ses lettres à Schumacher de 1826 Gauss lui écrit [1]) qu'il en a fait un nouveau calcul et qu'il est arrivé à des résultats différant notablement de ceux de Bessel (jusqu' à 0″,25). Un troisième calcul fait par Clausen confirma alors exactement les résultats de Gauss [2]). Un peu plus tard Gauss en fit part à Bessel [3]) et celui ci lui répondit qu'il allait rechercher dans ses papiers l'origine de l'erreur commise (1826 Décembre) [4]). Cependant après cette date je n'ai plus rien trouvé sur cette question, ni dans les lettres ultérieures de Bessel ni dans les introductions des *K. B.* Il paraît que Bessel, qui était alors très occupé de ses expériences de pendule, n'y a plus pensé.

Il est hors de doute qu'en partant des valeurs des intervalles telles qu'elles sont imprimées, on obtient les valeurs des erreurs de division suivant Gauss—Clausen, mais il semblait possible que les premières étaient entachées d'erreurs de transcription, quoique ce fut peu probable, puisque Bessel donne encore les résultats des mesures individuelles faites en trois jours différents et que les moyennes sont en parfait accord avec ceux-là. Cependant j'ai taché d'élucider encore la question en comparant les intervalles mesurées avec les résultats des deux calculs et il en est résulté que l'hypothèse mentionnée était inadmissible. D'autre part déduisant de ces deux comparaisons l'erreur moyenne d'un intervalle

---

[1]) Briefwechsel zwischen Gauss und Schumacher. Vol. II, p. 65. (Mon attention y fut portée par une remarque de Schwarz).

[2]) ibid. p. 69—73.

[3]) Briefwechsel zwischen Gauss und Bessel, p. 462.

[4]) ibid. p. 468.

mesuré ou plus exactement la valeur moyenne des erreurs *apparentes,* j'ai trouvé les valeurs suivantes: E. M. I. selon le calcul exact, E. M. II. selon le calcul erroné.

	E. M. I.	E. M. II.
Arcs de 60°	± 0",110	± 0",144
„ „ 45	207	275
„ „ 30	128	085
„ „ 15	137	153
En moyenne	± 0",150	

Donc on serait tenté de croire que Bessel eut attribué dans son calcul des poids différents aux différentes séries, quoiqu'aucune circonstance ne soit mentionnée dont découleraient ces différences.

Quoi qu'il en soit, j'ai admis les résultats de Gauss—Clausen et j'en ai déduit les valeurs des autres erreurs de division de 3°45′ à 3°45′. Ensuite je n'ai pas fait d'interpolation graphique, mais j'ai cru diminuer suffisammant l'influence des erreurs fortuites — erreurs des mesures et partie irrégulière des erreurs de division — d'abord en admettant que pour chaque lecture du cercle il fallait prendre la moyenne des erreurs pour les deux traits correspondant avec le premier et le dernier trait des verniers, puis en combinant les résultats pour les arguments différant entre eux de 90°, enfin en déduisant par interpolation des erreurs pour les lectures de 3°45′ à 3°45′ un tableau des erreurs pour tous les degrés, qui devait servir à son tour à interpoler pour une lecture quelconque du cercle.

Je ne donnerai ici que quelques valeurs pour les multiples de 3°45′ qui sont proches des lectures pour les observations de la Polaire.

30° 0′	+ 0",28
33 45	+ 0 ,23
37 30	+ 0 ,15
48 45	+ 0 ,31
52 30	+ 0 ,26
56 15	+ 0 ,02

d'où l'on déduit pour les corrections à appliquer aux observations de la Polaire:

Culm. Sup.	324°,8	+ 0″,11
	32 ,2	+ 0 ,25
Culm. Inf.	321 ,6	+ 0 ,27
	35 ,3	+ 0 ,19

10. *Flexion.* Les valeurs trouvées antérieurement pour la flexion du cercle de Reichenbach diffèrent beaucoup entre elles. Ainsi Bessel déduisit de ses observations pour le coefficient de $\sin z$ environ 1″, tandis que la détermination au moyen de collimateurs opposés donna pour sa valeur à peu près 0″,0. Plusieurs astronomes se sont occupés de la question, dont je citerai Döllen [1]), H. G. van de Sande Bakhuyzen [2]) et Schwarz [3]), et c'est aussi un des points que j'espère pouvoir élucider un peu après avoir fini la réduction des étoiles fondamentales. Cependant pour la déclinaison de la Polaire la question est de peu d'importance et j'admettrai pour le moment une flexion nulle.

11. *Déduction de la déclinaison de la Polaire des observations directes.* Après avoir pris pour chaque culmination la moyenne des lectures réduites au méridien, j'ai corrigé ces moyennes pour la réfraction, et je les ai réduit au lieu moyen pour le commencement de l'année. Enfin les observations de 1820—1829 ont été réduites à 1825,0, celles de 1830—1839 à 1835,0 et celles de 1840—1848 à 1845,0; le tout avec les éléments de réduction mentionnés précédemment.

Les résultats ont été groupés ensuite, de manière à réunir ceux qui étaient obtenus dans des périodes généralement au-dessous d'un mois. Dans cette division en périodes j'ai suivi en général celle qu'on avait adoptée à Königsberg, motivée en partie par des changements à l'instrument ou des retournements; quelquefois cependant j'ai encore subdivisé ces périodes.

J'ai alors formé pour chaque période les moyennes des résultats pour les deux culminations. Plusieurs fois des observations plus ou moins

---

[1]) W. Döllen. Neue Reduction der Königsberger Declinationen (*Recueil de mémoires des astronomes de l'observatoire central de Russie.* Vol. I, St. Petersbourg 1853).

[2]) H. G. v. d. Sande Bakhuyzen. Over den invloed der buiging op de hoogten van hemellichamen met den meridiaancirkel bepaald. 's-Gravenhage 1863.

[3]) L. Schwarz. Das vom sinus der doppelten Zenith-distanz abhängige Glied der Biegung des Dorpater Meridiankreises. Dorpat 1871.

isolées d'une culmination seulement furent rejetées. En cela j'aurais pu aller plus loin, pour faire en sorte que les époques moyennes des culminations supérieures et inférieures différassent moins encore, mais, comme le lieu du pôle sur le cercle, *corrigé pour le niveau,* semble avoir été assez constant (voir aussi au paragraphe 12), j'ai cru qu'il valait mieux de ne pas rejeter trop d'observations. Enfin la demi-différence des deux résultats me donnait pour chaque période une valeur pour la déclinaison de la Polaire.

J'ai suivi cette méthode pour toutes les observations, aussi bien pour les années 1836—43, où l'on a observé de temps en temps le nadir, que pour les autres. Car d'abord il fallait, pour obtenir des résultats comparables entre eux, suivre une méthode uniforme, et puis le nombre restreint des déterminations du nadir, au plus 30 par année et jamais plus d'une par journée, ne pouvait, quand il s'agissait de la déclinaison de la Polaire, pas même servir à contrôler ou corriger les résultats obtenus sans leur emploi.

Dans le tableau suivant j'ai réuni les résultats obtenus. La première colonne contient l'étendue des périodes, la 2me et la 3me les nombres des culminations supérieures et inférieures employés, la 4me le poids des résultats, en donnant le poids 1 au résultat déduit de deux culminations supérieures et deux inférieures, la 5me ces résultats mêmes c. à d. les valeurs obtenues pour la déclinaison respectivement pour 1825,0, 1835,0 et 1845,0. La signification des deux dernières colonnes sera indiquée plus loin.

Résultats partiels pour la Déclinaison de la Polaire.

Période.	S.	I.	P.	Décl.	Corr.	Décl. corr.
				Cercle à l'Ouest.		
				Déclinaison 1825,0.		
1820.				88°22′		88°
Mars 6—7.	1	1	0,5	31,49″	+0,24″	22′ 31,73″
Avril 5—7.	2	3	1,2	31,49	+0,28	31,77
Avril 13—17.	3	4	1,7	31,86	+0,28	32,14
Avril 20—21.	1	2	0,7	31,96	+0,28	32,24
Avril 27—Mai 3.	4	4	2,0	31,35	+0,28	31,63
Mai 15—24.	5	3	1,9	31,42	+0,22	31,64
Juin 12—27.	7	5	2,9	32,02	—0,04	31,98
Sept. 7—16.	5	5	2,5	32,11	—0,34	31,77
Oct. 13—27.	3	6	2,0	31,79	—0,18	31,61
Dec. 17—23.	5	4	2,2	31,19	+0,06	31,25
1821.						
Mars 23—25.	2	2	1,0	30,88	+0,28	22 31,16
Avril 1—17.	5	4	2,2	30,48	+0,28	30,76
Avril 20—24.	3	5	1,9	31,05	+0,28	31,33
Mai 5—22.	5	4	2,2	30,86	+0,26	31,12
Juin 11—17.	5	5	2,5	31,59	+0,04	31,63
Juin 18.	1	1	0,5	32,17	0,00	32,17
Juillet 2—17.	3	6	2,0	31,71	—0,20	31,51
Oct. 1—22.	4	5	2,2	31,96	—0,20	31,76
Dec. 16—30.	3	1	0,8	31,72	+0,06	31,78
1822.						
Avril 20—Mai 10.	5	5	2,5	30,61	+0,28	22 30,89
Juin 19—29.	4	6	2,4	32,16	—0,06	32,10
Oct. 26—Nov. 30.	5	5	2,5	31,52	—0,06	31,46
1823.						
Mars 11—21.	3	3	1,5	30,87	+0,28	22 31,15
Avril 19—Mai 19.	3	4	1,7	31,49	+0,26	31,75

Période.	S.	I.	P.	Décl.	Corr.	Décl. corr.
1823.				88°22′		88°
Mai 22—Juin 8.	6	4	2,4	31,32″	+0,16″	22′ 31,48″
Juin 12.	1	1	0,5	31,39	+0,08	31,47
Oct. 9 —12.	2	4	1,3	31,70	—0,22	31,48
Oct. 23—Nov. 13.	2	4	1,3	31,50	—0,12	31,38
1824.						
Mars 20—24.	5	4	2,2	30,91	+0,28	22 31,19
Avril 14—18.	3	3	1,5	30,62	+0,28	30,90
Avril 22—Mai 3.	6	3	2,0	31,04	+0,28	31,32
Mai 21—Juin 1.	4	5	2,2	31,24	+0,18	31,42
Nov. 30—Dec. 29.	5	2	1,4	31,23	+0,04	31,27
1825.						
Mars 28—Avril 24.	12	13	6,2	31,03	+0,28	22 31,31
Mai 21—25.	1	2	0,7	31,52	+0,20	31,72
Mai 29—Juin 1.	3	3	1,5	31,51	+0,16	31,67
Juin 16—21.	1	2	0,7	31,58	0,00	31,58
Oct. 9—27.	3	5	1,9	31,70	—0,16	31,54
1826.						
Avril 1—21.	4	4	2,0	30,91	+0,28	22 31,19
Juin 7—17.	4	2	1,3	31,30	+0,08	31,38
Juin 22—28.	2	2	1,0	31,85	—0,06	31,79
Juillet 15—27.	7	7	3,5	31,27	—0,30	30,97
Oct. 19—Dec. 23.	5	5	2,5	31,57	—0,06	31,51
1827.						
Avril 29—Mai 9.	3	3	1,5	31,06	+0,28	22 31,34
Sept. 30—Oct. 11.	2	4	1,3	31,71	—0,26	31,45
1828.						
Mars 30—Mai 30.	12	9	5,1	31,15	+0,28	22 31,43
Oct. 1—28.	4	6	2,4	31,78	—0,20	31,58
1829.						
Avril 3—24.	3	1	0,8	30,38	+0,28	22 30,66
Mai 2—20.	8	7	3,7	31,05	+0,24	31,29
Juin 17—25.	7	7	3,5	32,11	—0,02	32,09
Oct. 19—20.	1	1	0,5	30,95	—0,16	30,79

Période.	S.	I.	P.	Décl.	Corr.	Décl. corr.
1829.				88°22′		88°
Oct. 20—21.	1	1	0,5	31″,59	—0″,16	22′ 31″,43
Oct 22—Nov. 12.	3	2	1,2	31,49	—0,14	31,35
Nov. 17—27.	1	2	0,7	31,24	—0,02	31,22
Dec. 2—29.	5	4	2,2	31,35	+0,04	31,39

Déclinaison 1835,0.

Période.	S.	I.	P.	Décl.	Corr.	Décl. corr.
1830.				88°25′		88°
Mai 7—Juin 27.	9	8	4,2	45″,17	+0″,18	25′ 45″,35
Sept. 21—Oct. 4.	4	4	2,0	45,60	—0,30	45,30
Oct. 21—Nov. 16.	4	11	2,9	45,50	—0,12	45,38
Dec. 1—31.	4	1	0,8	45,06	+0,06	45,12
1831.						
Mars 26—Avril 11.	7	3	2,1	45,20	+0,28	25 45,48
Mai 28—Juin 4.	1	2	0,7	45,02	+0,16	45,18
Juin 15—Juillet 14.	13	13	6,5	44,85	—0,08	44,77
Oct. 25—Nov. 22.	10	8	4,4	45,63	—0,10	45,53
1832.						
Mars 28—Mai 7.	16	23	9,4	45,27	+0,28	25 45,55
Mai 13.	1	1	0,5	45,11	+0,26	45,37
Oct. 4—Nov. 7.	5	7	2,9	45,78	—0,14	45,64
Nov. 22—27.	3	2	1,2	45,13	0,00	45,13
1833.						
Janv. 7—21.	3	1	0,8	44,84	+0,10	25 44,94
Mai 7—12.	3	2	1,2	45,58	+0,26	45,84
Mai 14—20.	3	4	1,7	45,74	+0,24	45,98
Oct. 18—Dec. 26.	11	8	4,6	45,99	—0,10	45,89
1834.						
Avril 2—Mai 23.	11	13	6,0	44,76	+0,28	25 45,04
1835.						
Avril 1—Mai 16.	5	9	3,2	45,33	+0,28	25 45,61
Mai 21—Juillet 1.	12	11	5,7	45,64	+0,10	45,74

Période.	S.	I.	P.	Décl.	Corr.	Décl. corr.
1835.				88°25′		88°
Sept. 14—30.	11	9	5,0	46,41″	—0,32″	25′ 46,09″
Oct. 1—3.	1	1	0,5	46,72	—0,28	46,44
Oct. 8—21.	2	2	1,0	46,22	—0,20	46,02
1836.						
Sept. 30—Oct. 11.	3	5	1,9	45,50	—0,24	25 45,26
Oct. 15—Nov. 27.	5	6	2,7	45,22	—0,10	45,12
1837.						
Mars 28—Avril 28.	9	6	3,6	44,75	+0,28	25 45,03
Mai 1—27.	10	5	3,3	44,94	+0,24	45,18
Juillet 3 —10.	2	3	1,2	45,23	—0,16	45,07
Sept. 22—Oct. 29.	2	9	1,6	45,76	—0,24	45,52
1838.						
Mai 23—Juin 18.	7	6	3,2	45,35	+0,12	25 45,47
1839.						
Mai 7—18.	7	7	3,5	44,72	+0,26	25 44,98
Mai 19—Juin 30.	6	9	3,6	45,09	+0,14	45,23
Sept. 10—Oct. 15.	3	6	2,0	45,28	—0,28	45,00
Oct. 16—30.	7	4	2,5	45,16	—0,16	45,00
Nov. 7—12.	4	2	1,3	45,57	—0,06	45,51

Déclinaison 1845,0.

Période.	S.	I.	P.	Décl.	Corr.	Décl. corr.
1840.				88°28′		88°
Sept. 22—Oct. 7.	2	5	1,4	58,72	—0,30″	28′ 58,42″
Oct. 27—Nov. 9.	4	3	1,7	58,61	—0,12	58,49
Nov. 20—Dec. 1.	4	1	0,8	58,93	0,00	58,93
1841.						
Mars 20—Avril 21.	8	4	2,7	58,22	+0,28	28 58,50
Avril 25—Mai 8.	9	7	3,9	59,22	+0,28	59,50
1844.						
Juin 22—Juillet 4.	2	4	1,3	59,61	—0,08	28 59,53
Oct. 31—Nov. 30.	4	3	1,7	58,20	—0,06	58,14

Période.	S.	I.	P.	Décl.	Corr.	Décl. corr.
1845.				88°28′		88°
Mars 26—Avril 30.	9	9	4,5	57,98″	+0,28″	28′ 58,26″
Mai 4—Juin 18.	13	16	7,2	58,86	+0,16	59,02
Oct. 25—Nov. 10.	3	4	1,7	58,50	—0,10	58,40
1846.						
Mars 31—Mai 21.	7	7	3,5	58,25	+0,26	28 58,51
Mai 22—Juin 13.	2	7	1,6	58,49	+0,14	58,63

Cercle à l'Est.

Déclinaison 1825,0.

1820.				88°22′		88°
Mars 7—8.	1	1	0,5	30,31″	—0,03″	22′ 30,28″
Mars 27—28.	2	1	0,7	31,82	—0,03	31,79
Avril 8—12.	5	3	1,9	31,56	—0,03	31,53
Avril 22—26.	3	4	1,7	31,37	—0,03	31,34
Mai 4—14.	6	4	2,4	31,12	—0,03	31,09
Mai 27—Juin 10.	4	5	2,2	31,33	—0,02	31,31
Juin 29—Juillet 16.	2	7	1,6	31,14	+0,02	31,16
Sept. 23—Oct. 4.	5	6	2,7	31,20	+0,03	31,23
Nov. 4—15.	3	1	0,7	30,89	+0,01	30,90
Nov. 29—Dec. 16.	4	6	2,4	31,82	0,00	31,82
1821.						
Mars 26.	1	1	0,5	31,13	—0,03	22 31,10
Mars 27—31.	3	4	1,7	31,26	—0,03	31,23
Avril 25—Mai 4.	7	4	2,5	31,03	—0,03	31,00
Mai 25—Juin 4.	6	4	2,4	31,12	—0,02	31,10
Juin 23—30.	6	4	2,4	30,89	+0,01	30,90
Oct. 26—Nov. 19.	5	2	1,4	31,15	+0,01	31,16
Nov. 30—Dec. 8.	2	2	1,0	31,27	0,00	31,27
1822.						
Avril 13—19.	6	4	2,4	31,50	—0,03	22 31,47
Mai 13—26.	6	7	3,2	31,46	—0,02	31,44

Période.	S.	I.	P.	Décl.	Corr.	Décl. corr.
1822.				88°22′		88°
Juin 11—17.	2	4	1,3	31,43″	—0,01″	22′ 31,42″
Sept. 26—Oct. 25.	4	6	2,4	31,44	+0,02	31,46
Dec. 6—28.	4	3	1,7	31,67	—0,01	31,66
1823.						
Mars 30—Avril 18.	4	3	1,7	31,58	—0,03	22 31,55
Juin 16—25.	1	1	0,5	30,84	0,00	30,84
Sept. 29—Oct. 8.	4	4	2,0	30,65	+0,03	30,68
Nov. 18—Dec. 17.	3	3	1,5	30,61	0,00	30,61
1824.						
Mars 28—Avril 11.	4	4	2,0	31,41	—0,03	22 31,38
Mai 4—21.	4	5	2,2	31,72	—0,03	31,69
Juin 2—8.	2	3	1,2	31,64	—0,02	31,62
Juin 18—20.	1	2	0,7	32,08	0,00	32,08
Sept. 30—Oct. 3.	1	1	0,5	31,13	+0,03	31,16
Oct. 4—Nov. 6.	5	5	2,5	30,99	+0,02	31,01
1825.						
Mai 18—20.	3	3	1,5	30,83	—0,02	22 30,81
Juin 2—15.	6	5	2,7	31,12	—0,01	31,11
Sept. 30—Oct. 6.	2	2	1,0	31,45	+0,03	31,48
Oct. 28—Nov. 8.	1	2	0,7	31,40	+0,01	31,41
Nov. 24—Dec. 21.	3	2	1,2	31,30	0,00	31,30
1826.						
Avril 22—Mai 23.	7	5	2,9	30,78	—0,03	22 30,75
Mai 28—Juin 4.	6	4	2,4	31,66	—0,02	31,64
Oct. 4—17.	3	3	1,5	30,95	+0,02	30,97
1827.						
Mars 30—Avril 6.	2	4	1,3	30,30	—0,03	22 30,27
Avril 8—13.	6	4	2,4	30,92	—0,03	30,89
Avril 15—19.	2	4	1,3	31,37	—0,03	31,34
Mai 12—31.	14	12	6,5	31,32	—0,02	31,30
Juin 2—30.	12	12	6,0	31,73	—0,01	31,72
Juillet 8—31.	1	9	0,9	31,81	+0,03	31,84
Août 10—20.	3	8	2,2	31.14	+0,04	31,18

Période.	S.	I.	P.	Décl.	Corr.	Décl. corr.
1827.				88°22′		88°
Oct 16—19.	1	3	0,7	30,83″	+0,02″	22′ 30,85″
Nov. 18—Dec. 25.	4	3	1,7	30,65	0,00	30,65
1828.						
Mai 31—Juin 25.	7	7	3,5	31,21	—0,01	22 31,20
Juin 26—27.	1	1	0,5	30 75	+0,01	30,76
Juillet 28—Août 2.	1	3	0,7	31,56	+0,04	31,60
Nov. 19—Dec. 16.	3	7	2,1	31,25	0,00	31,25
1829.						
Mai 21—Juin 16.	13	10	5,7	31,54	—0,02	22 31,52
Juin 25—29.	2	2	1,0	31,90	+0,01	31,91

Déclinaison 1835,0.

Période.	S.	I.	P.	Décl.	Corr.	Décl. corr.
1830.				88°25′		88°
Avril 5—Mai 6.	6	5	2,7	45,01″	—0,03″	25′ 44,98″
1831.						
Avril 16—Mai 3.	6	3	2,0	45,47	—0,03	25 45,44
Mai 14—25.	4	2	1,3	45,27	—0,02	45,25
Juillet 21—25.	1	1	0,5	45,38	+0,03	45,41
Oct. 13—21.	3	3	1,5	45,04	+0,02	45,06
Dec. 5—29.	5	2	0,0	46,08	—0,01	46,07
1832.						
Mai 18—Juin 13.	6	7	3,2	45,25	—0,02	25 45,23
Juin 23—Juillet 22.	2	8	1,6	45,43	+0,01	45,44
Sept. 30—Oct. 1.	2	2	1,0	45,78	+0,03	45,81
1833.						
Mars 24—Avril 23.	6	7	1,6	44,03	—0,03	25 44,00
Avril 30—Mai 6.	4	4	1,0	45,37	—0,03	45,34
Mai 22—Juin 1.	5	7	2,9	45,66	—0,02	45,64
Juin 8—29.	6	5	2,7	45,53	0,00	45,53

Période.	S.	I.	P.	Décl.	Corr.	Décl. corr.
1834.				88°25′		88°
Juin 8—16.	2	3	1,2	44″,70	—0″,01	25′ 44″,69
Sept. 26—Nov. 28.	8	11	4,6	45,11	+0,02	45,13
Dec. 3—20.	1	1	0,5	44,69	0,00	44,69
1835.						
Oct. 25—Dec. 16.	5	5	2,5	44,99	0,00	25 44,99
1836.						
Mars 21—Mai 19.	11	10	5,2	45,45	—0,03	25 45,42
Mai 25—Juin 22.	12	9	5,1	45,53	—0,02	45,51
1837.						
Juin 5—29.	17	14	7,7	45,42	0,00	25 45,42
Nov. 1—Dec. 30.	4	5	2,2	45,59	0,00	45,59
1838.						
Janv. 5—Avril 7.	3	1	0,7	44,80	—0,03	25 44,77
Avril 26—Mai 20.	14	9	5,5	45,13	—0,03	45,10
Juin 22—30.	3	5	1,9	45,14	0,00	45,14
Juillet 1—2.	1	1	0,5	45,39	+0,01	45,40
Nov. 1—Dec. 12.	7	5	2,9	45,29	0,00	45,29
1839.						
Mars 18—Avril 25.	7	12	4,4	45,29	—0,03	25 45,26
Avril 29—Mai 6.	4	4	2,0	45,78	—0,03	45,75

Déclinaison 1845,0.

Période.	S.	I.	P.	Décl.	Corr.	Décl. corr.
1840.				88°28′		88°
Avril 4—16.	3	4	1,7	58″,33	—0″,03	28′ 58″,30
Avril 17—28.	6	7	3,2	58,87	—0,03	58,84
Mai 3—Juin 6.	8	10	4,4	58,75	—0.02	58,73
1841.						
Mai 10—21.	3	3	1,5	58,54	—0,03	28 58,51
Mai 25—Juin 9.	5	8	3,1	59,11	—0,02	59,09
Sept. 25—Oct. 27.	4	5	2,2	59,41	+0,02	59,43
Oct. 30—Nov. 5.	4	2	1,3	58,93	+0,01	58,94

Période.	S.	I.	P.	Décl.	Corr.	Décl. corr.
1842.				88°28′		88°
Mars 26—Avril 18.	3	4	1,7	58″,39	—0″,03	28′ 58″,36
Avril 20—Mai 15.	14	11	6,2	58,34	—0,03	58,31
Mai 19—Juin 20.	10	13	5,7	58,85	—0,02	58,83
Sept. 29—Oct. 31.	6	8	3,4	57,95	+0,02	57,97
Nov. 11—Dec. 27.	7	4	2,5	58,35	0,00	58,35
1843.						
Avril 6—25.	8	5	3,1	58,75	—0,03	28 58,72
Avril 26—Mai 1.	3	5	1,9	58,87	—0,03	58,84
Mai 2—18.	5	6	2,7	59,38	—0,03	59,35
Mai 19—31.	7	7	3,5	59,35	—0,02	59,33
Juin 2—16.	4	4	2,0	58,82	—0,01	58,81
Juin 17—28.	5	4	2,2	58,90	0,00	58,90
Oct. 6—15.	1	4	0,8	59,96	+0,02	59,98
Oct. 17—Nov. 10.	7	6	3,2	59,49	+0,01	59,50
Nov. 18—Dec. 10.	5	2	1,4	58,05	0,00	58.05
1844.						
Avril 1—13.	4	4	2,0	58,91	—0,03	28 58,88
Avril 15—Mai 20.	15	14	7,2	58,88	—0,03	58,85
Mai 21—28.	4	4	2,0	58,71	—0,02	58,69
Mai 29—Juin 19.	7	12	4,4	58,37	—0,01	58,36
1846.						
Juin 16—20	4	3	1,7	58,34	0,00	28 58,34
Sept. 23—Oct. 5.	6	4	2,4	58,78	+0,03	58,81
Oct. 6—Dec. 15.	8	4	2,7	58,19	+0,01	58,20
1847.						
Avril 17—Mai 8.	4	6	2,4	58,00	—0,03	28 57,97
Nov. 6—8.	1	2	0,7	58,30	+0,01	58,31
Nov. 29—Dec. 18.	3	1	0,8	58,52	0,00	58,52

A cause du mauvais accord des observations individuelles la dernière période de Cercle Est 1831 a reçu le poids 0,0. Pour la même raison les poids des deux premières périodes de Cercle Est 1833 ont été réduits à la moitié.

Il fallait examiner maintenant si les valeurs trouvées pour la déclinaison laissent voir une inégalité de période annuelle. Une période annuelle peut avoir son origine dans une parallaxe de l'étoile ou dans une erreur dans la constante de l'aberration; mais une telle inégalité apparaîtra aussi s'il y a une variation de période diurne, soit dans le lieu du pôle sur le cercle, soit dans la réfraction, et ce sont ces derniers effets qui seront probablement les plus sensibles.

Pour voir ce qu'il en était, j'ai d'abord formé pour les trois périodes 1820—1829, 1830—1839, et 1840—1847 des moyennes provisoires de la déclinaison; puis j'ai formé les différences entre ces moyennes et tous les résultats partiels et enfin ces différences ont été réunies en moyennes mensuelles pour chacune des positions de l'instrument: $\Delta\delta$ Ouest et $\Delta\delta$ Est. D'autre part j'ai formé les différences entre les températures extérieure et intérieure lors des observations en degrés centigrades t. int. — t. ext. $= \Delta t$ [1]), j'en ai pris aussi, les moyennes mensuelles pour chacune des deux culminations Δt_S et Δt_I et j'ai formé enfin les demi-différences $\frac{1}{2}(\Delta t_S - \Delta t_I)$.

Ces moyennes mensuelles des $\Delta\delta$ et des Δt, les premières avec leurs poids respectifs, ont été réunies dans le tableau suivant.

	$\Delta\delta$ Ouest	P	$\Delta\delta$ Est	P	Δt_S	Δt_I	$\frac{\Delta t_S - \Delta t_I}{2}$
Janvier	—0″49	0,8			+4,3	+6,1	—0,9
Février			—0″46	0,7	+0,5	+3,9	—1,7
Mars	—0,41	5,2	—0,04	3,4	—1,2	+2,9	—2,0
Avril	—0,31	50,2	—0,03	49,1	—1,8	+3,0	—2,4
Mai	—0,18	50,7	+0,13	75,7	—1,1	+3,2	—2,2
Juin	+0,19	45,1	+0,12	56,6	+0,1	+0,7	—0,3
Juillet	+0,04	6,7	+0,16	5,8	+3,2	—0,6	+1,9
Août			—0,12	2,2	+4,4	—3,1	+3,8
Septembre	+0,73	10,9	+0,04	5,1	+4,0	—1,3	+2,6
Octobre	+0,31	25,7	+0,03	27,3	+4,0	+0,3	+1,8
Novembre	+0,16	30,0	—0,13	19,0	+3,9	+3,5	+0,2
Décembre	—0,07	7,4	—0,02	12,9	+4,0	+5,2	—0,6

On voit que dans les $\Delta\delta$ Ouest il y a une marche périodique assez prononcée et qu'elle est en général parallèle à celle des $\Delta t_S - \Delta t_I$, ce qui

[1]) Pour les mois d'Avril, Mai, Juin et Octobre, très riches en observations, il suffisait de prendre seulement celles des 9 années: 1822—24, 1833—35, 1842—44.

indiquerait une influence des Δt sur les distances zénithales observées. Mais les $\Delta\delta$ Est ne montrent guère de périodicité et il semblerait donc qu'il s'agit non ou non seulement d'une influence sur la réfraction, mais aussi de variations du lieu du pôle.

En admettant que les $\Delta\delta$ soient des fonctions de $\frac{1}{2}(\Delta t_S - \Delta t_I)$ aussi bien pour Cercle Est que pour Cercle Ouest, on trouve par la résolution de toutes les équations, en ayant égard à leurs poids:

$$\Delta\delta \text{ Ouest} = +\, 0'',130 \, \frac{\Delta t_S - \Delta t_I}{2}$$

$$\Delta\delta \text{ Est} = -\, 0'',020 \, \frac{\Delta t_S - \Delta t_I}{2}$$

Une variation diurne du point zéro du cercle, c. a. d. une variation du niveau attaché au cercle-alhidade par rapport à ce cercle, doit probablement être la même dans les deux positions de l'instrument, donc son influence sur les déclinaisons déterminées dans ces positions sera égale et de signe contraire. En admettant qu'elle dépende de la variation de Δt, on fait une supposition gratuite, mais qu'on peut faire, il me semble, tout aussi bien qu'une autre; d'ailleurs les variations diurnes de Δt et de t ont généralement le même caractère.

En admettant ceci, la demi somme de $\Delta\delta$ Ouest et $\Delta\delta$ Est représenterait la réfraction dans la salle (l'effet d'une parallaxe de la Polaire, dont la marche sera approximativement parallèle à celle des $\Delta t_S - \Delta t_I$, peut y être inclus), et la demi différence l'effet d'une variation du point zéro. Le coefficient du premier effet serait donc $+\,0'',055$, celui du second pour cercle Ouest $+\,0'',075$, pour cercle Est $-\,0'',075$.

J'ai tâché de trouver encore des données sur le premier effet séparé du second, et pour cela je me suis adressé aux observations faites au cercle de Repsold. Pour ce cercle on n'a pas à s'occuper des variations du point zéro, les observations des étoiles ayant été immédiatement reliées à celle du nadir, et on peut supposer que l'effet d'une réfraction dans la salle sera ici le même que pour l'autre cercle placé à côté.

Dans son mémoire sur la réfraction intérieure, où il a été le premier à faire des recherches sur son effet, M. H. G. v. d. Sande Bakhuyzen [1]) a considéré aussi les observations au cercle de Repsold de

---

[1]) H. G. v. d. Sande Bakhuyzen. Ueber den Einfluss der Strahlenbrechung im Beobachtungssaale auf die mit dem Meridiankreise bestimmten Declinationen. *Astr. Nachr.* Bd. 72.

1842 à 1844 et a trouvé pour les observations directes un effet bien prononcé. J'ai fait maintenant un nouveau calcul pour toutes les observations de la Polaire de 1842 à 1849 (voir au Chap. III) et j'ai trouvé:

$$\Delta z = + 0,''024 \, \Delta t$$

tandis que pour le cercle de REICHENBACH le coefficient serait +0,"055. Donc les deux résultats s'accordent en signe et sont au moins du même ordre de grandeur.

J'ai d'abord hésité lequel de ces deux coefficients il faudrait adopter pour corriger les déclinaisons, car c'est surtout cette partie de la correction, qui a le même signe pour les deux positions de l'instrument, qui est importante. Enfin je me suis décidé à faire usage exclusivement des données fournies par les observations au même instrument, d'autant plus que les observations de la 1re période au cercle de REPSOLD donnent à elles seules + 0,"046 et que celles de la seconde paraissent moins exemptes d'erreurs systématiques.

Les coefficients des corrections, réellement employés pour le calcul ont été — 0,"120 et + 0,"013, différant de ceux d'après les résultats trouvés plus haut — 0,"130 et + 0,"020 de quantités entièrement négligeables.

Ce sont ces corrections qui sont contenues dans l'avant-dernière colonne du tableau des „Résultats partiels"; dans la dernière se trouvent les déclinaisons corrigées.

Les déclinaisons corrigées ont été ensuite réunies d'apres leurs poids en moyennes annuelles. Toutes ces moyennes ont été réduites à 1835,0 et on y a ajouté les corrections pour les erreurs de division. Ces dernières sont, d'après les résultats trouvés plus haut:

Cercle Ouest + 0,"03
„ Est + 0,08

Le tableau suivant contient les moyennes annuelles ainsi réduites, d'abord les résultats trouvés pour les positions Ouest et Est avec leurs poids respectifs, puis pour chaque année la moyenne simple de ces deux résultats, enfin leur différence.

Moyennes annuelles.

	C. Ouest.		C. Est.		$\frac{\text{Ouest} + \text{Est.}}{2}$	E.—Ou.
	P.	Décl. 1835,0	P.	Décl. 1835,0		
		88°		88°	88°	
1820	17,6	25′ 45″,63	16,8	25′ 45″,26	25′ 45″,44	—0″,37
1821	15,3	45,27	11,9	45,01	45,14	—0,26
1822	7,4	45,35	11,0	45,41	45,38	+0,06
1823	8,7	45,34	5,7	44,87	45,10	—0,47
1824	9,3	45,12	9,1	45,36	45,24	+0,24
1825	11,0	45,32	7,1	45,09	45,20	—0,23
1826	10,3	45,15	6,8	45,05	45,10	—0,10
1827	2,8	45,27	23,0	45,19	45,23	—0,08
1828	7,5	45,36	6,8	45,15	45,26	—0,21
1829	13,1	45,35	6,7	45,51	45,43	+0,16
1830	9,9	45,36	2,7	45,06	45,21	—0,30
1831	13,7	45,17	5,3	45,36	45,26	+0,19
1832	14,0	45,56	5,8	45,47	45,52	—0,09
1833	8,3	45,84	8,2	45,33	45,58	—0,51
1834	6,0	45,07	6,3	45,09	45,08	+0,02
1835	15,4	45,90	2,5	45,07	45,48	—0,83
1836	4,6	45,21	10,3	45,54	45,38	+0,33
1837	9,7	45,19	9,9	45,54	45,36	+0,35
1838	3,2	45,50	11,5	45,23	45,36	—0,27
1839	12,9	45,14	6,4	45,49	45,32	+0,35
1840	3,9	45,36	9,3	45,54	45,45	+0,18
1841	6,6	45,89	8,1	45,90	45,90	+0,01
1842			19,5	45,26		
1843			20,8	45,92		
1844	3,0	45,54	15,6	45,55	45,54	+0,01
1845	13,4	45,49				
1846	5,1	45,35	6,8	45,30	45,32	—0,05
1847			3,9	45,00		

Des différences entre les déclinaisons déterminées dans les deux positions de l'instrument on déduit comme moyenne générale :

$$\text{Décl. Est} - \text{Décl. Ouest} = -0'',08.$$

J'ai employé les différences entre cette moyenne et les différences annuelles pour déduire l'erreur moyenne de mes résultats.

On trouve ainsi pour l'erreur moyenne de l'unité de poids, c. à. d. d'une déclinaison déduite de 2 observations de chacune des deux culminations faites dans le cours de quelques jours,

$$E. M. = \pm 0,''557.$$

Les moyennes annuelles ont finalement encore été réunies en 5 groupes. Pour chaque position de l'instrument les moyennes pour ces 5 groupes ont été formées en ayant égard aux poids. Enfin on a formé les moyennes simples des résultats pour les deux positions.

Toutes ces moyennes, ainsi que les différences entre les résultats des deux positions, se trouvent dans le tableau suivant.

	C. Ouest		C. Est		$\frac{\text{Ou.} + \text{E.}}{2}$	E.—Ou.
	P.	Déc.1835,0	P.	Déc.1835,0		
		88°		88°	88°	
1820—24	58,3	25′ 45″,37	54,5	25′ 45″,21	25′ 45″,29	—0″,16
1825—29	44,7	45,29	50,4	45,19	45,24	—0,10
1830—34	51,9	45,41	28,3	45,28	45,34	—0,13
1835—39	45,8	45,44	40,6	45,42	45,43	—0,02
1840—47	32,0	45,54	84,0	45,56	45,55	+0,02

D'après l'erreur moyenne trouvée plus haut, celle d'un résultat de ce tableau pour une position de l'instrument serait à peu près ± 0.″08, celle d'une moyenne pour les deux positions ± 0″.06.

12. *Observations par Réflexion.* Comme il a été dit plus haut, des observations par réflexion se trouvent seulement dans les deux périodes 1820—21 et 1836—39, et en assez petit nombre. A deux exceptions près, elles ont été faites à des culminations où l'on pointait aussi sur l'image directe. Pour ces raisons j'ai suivi ici, pour déduire

les déclinaisons, une autre méthode que pour les observations directes. J'ai réuni immédiatement les résultats des pointées directes et par réflexion et j'en ai déduit pour chaque culmination une valeur pour la hauteur méridienne. Je pouvais ainsi disposer pour 1820—21 des résultats de 32 culminations supérieures et de 36 culminations inférieures, tandis que pour 1836—39 ces nombres étaient respectivement 41 et 30. Ils sont repartis assez également sur les deux positions de l'instrument.

Les hauteurs méridiennes ont été d'abord corrigées pour l'influence de la réfraction dans la salle. J'ai admis pour les observations directes d'après les recherches précédentes la correction $+ 0'',055 \Delta t$, mais pour les observations par réflexion une correction 0,"000. [1]) Cette dernière valeur est sujette à caution; elle a été adoptée puisque ni M. H. G. BAKHUYZEN ni moi n'avaient pu trouver pour les observations par réflexion au cercle de REPSOLD une valeur réelle pour la réfraction intérieure. Mais les circonstances n'étaient pas égales dans les deux cas, puisque pour le cercle de REPSOLD BESSEL avait fait construire, pour diminuer les perturbations du mercure par le vent, de petites ouvertures dans les trappes par lesquelles les rayons pénétraient dans la salle. Pour les observations par réflexion au cercle de REICHENBACH au contraire il fallait ouvrir les trappes au moins en partie et l'influence de la réfraction a pu être alors toute autre.

Ensuite j'ai appliqué des corrections pour les erreurs de division: pour la culmination supérieure — 0,"07, pour l'inférieure + 0,"04, et enfin une correction pour la position excentrique du bain d'eau ou de mercure, qui est d'après les *Kön. Beob.* — 0,"04.

Les moyennes des hauteurs méridiennes ainsi corrigées et réduites à 1835,0 suivent ici.

1820—1821.

Culm. Sup.	C. Ouest	56° 17′ 5,″40	16 obs
	C. Est	5,19	16 ,,
Culm. Inf.	C. Ouest	53 8 36,02	17 ,,
	C. Est	35,90	19 ,,

---

[1]) Les hauteurs méridiennes ont donc été corrigées de $+ 0'',027 \Delta t$.

1836—1839.

Culm. Sup.	C. Ouest	56° 17′	5″,99	16 obs
	C. Est		5,64	25 „
Culm. Inf.	C. Ouest	53 8	36,08	11 „
	C. Est		36,67	19 „

On en déduit pour la déclinaison de la Polaire pour 1835,0:

1820—21	C. Ouest	88° 25′ 45″,31
	C. Est	45,35
	En moyenne	88 25 45,33
1836—39	C. Ouest	88 25 45,04
	C. Est	45,52
	En moyenne	88 25 45,28

Ces résultats ne sont évidemment *pas entièrement* indépendantes de ceux trouvés dans le paragraphe précédent. Pour la seconde période les résultats C. Ou. et C. E. ne s'accordent pas trop bien entre eux.

Les résultats pour la latitude sont:

1820—21	54° 42′ 50″,63
1836—39	51,09

Ils s'accordent assez mal entre eux, le premier est en bon accord avec celui qu'on déduit des observations au cercle de Repsold. Donc, aussi bien suivant les valeurs pour la latitude que suivant celles pour la déclinaison, les observations de la seconde période paraissent plus entachés d'erreurs systématiques que celles de la première, quoique la distribution des observations des deux culminations ferait croire le contraire.

Pour chacune de ces culminations, on peut aussi déduire le lieu de l'horizon. Ces déterminations ne peuvent rien contribuer à la connaissance des variations périodiques de l'instrument, mais on en peut déduire des valeurs moyennes pour ces variations pendant un certain laps de temps, considérées comme entièrement fortuites.

J'ai trouvé ainsi pour la valeur moyenne des variations du lieu de l'horizon entre deux culminations consécutives, effets de la réfraction et erreurs d'observation inclus:

$$\pm\ 0'',63$$

et pour celle des variations entre deux culminations du même nom séparées de 3 à 13 jours:

$$\pm 0'',79$$

résultats qui témoignent très favorablement de la stabilité de l'instrument.

III. Observations de la Polaire au cercle de Repsold.

13. *Observations et leur réduction.* Il ne sera pas nécessaire de parler longuement des observations de la Polaire au cercle de Repsold et de la réduction en partie nouvelle que je leur ai appliquée.

Les observations se divisent en deux séries, celle de 1842—44 et celle de 1847—49. Pendant la première période elles ont été faites par Bessel jusqu' à la fin du mois de Mai 1844, puis par Busch; pendant la seconde Busch a fait toutes les observations.

La Polaire a été observée à chaque culmination aussi bien directement (5 fois) que par réflexion (6 fois). On peut donc déduire sa distance zenithale indépendamment de toute autre détermination. Cependant dans le plupart des cas on a aussi observé le nadir à des moments très rapprochés de la culmination de l'étoile, de sorte qu'alors on peut déduire sa distance zénithale séparément des observations directes et de celles par réflexion. Au cadre-porte-microscope de l'instrument sont aussi attachés deux niveaux dont la lecture a été faite assez souvent. A Königsberg on n'a pas corrigé les lectures des microscopes pour celles des niveaux et j'ai cru que pour la Polaire je pouvais n'en dispenser aussi. [1])

Pour la réduction au méridien je me suis tenu aux valeurs données dans les *K. Beob.* Je me suis assuré qu'il ne s'y était pas glissé d'erreur systématique et j'ai contrôlé les moyennes des lectures réduites.

Les instruments météorologiques étaient les mêmes que ceux qui servirent pour les observations à l'autre cercle et j'ai emprunté les réfractions aux *K. Beob.*, les contrôlant seulement où cela parut nécessaire.

Pour la réduction au lieu moyen je me suis servi du *Berl. Jb.* avec les tables de correction dont j'ai parlé au paragraphe 7.

Pour chaque observation j'ai déduit la distance zénithale, soit, dans les cas où c'était possible, en combinant séparément les pointées directes

---

[1]) Voir à ce sujet H. G. v. d. Sande Bakhuyzen, Over de buiging etc. p. 76.

et celles par réflexion avec le nadir, soit en les combinant entre elles. Ensuite la distance zénithale a été corrigée pour la réfraction et réduite à l'équinoxe moyen de 1845,0.

14. *Résultats pour la déclinaison de la Polaire.* Les distances zénithales obtenues ainsi m'ont servi en premier lieu pour un nouveau calcul de la réfraction dans la salle d'observation. J'ai employé séparément les observations directes et celles par réflexion et je n'ai comparé entre elles que les observations dans une même position de l'instrument, en tenant également séparées celles des deux périodes.

J'ai trouvé ainsi en posant $\Delta z = a\,\Delta t$:

Observations directes

Culm. Sup.	$a = + 0'',028$	119 obs.
„ Inf.	+ 0,019	129 „
1842—1844	+ 0,046	98 „
1847—1849	+ 0,014	150 „
Tout ensemble	+ 0,024	248 „

Observations par réflexion

Culm. Sup.	$a = - 0'',062$	119 obs.
„ Inf.	+ 0,005	129 „
1842—1844	— 0,004	98 „
1847—1849	— 0,042	150 „
Tout ensemble	— 0,030	248 „

On voit que les résultats des observations directes s'accordent assez bien entre eux, mais que l'accord est mauvais pour les observations par réflexion. C'est une des 8 séries: C. S. 1847—49 Cercle Est, qui donne un résultat très discordant et, en y regardant de plus près, on voit que les observations de 1848 donnent des distances zénithales bien plus grandes que celles des autres années. En omettant ces 12 observations le résultat des Culm. Sup. devient — 0",020, celui de 1847—1849 — 0",008 et le résultat final — 0",006. En considérant aussi les résultats trouvés par M. H. G. Bakhuyzen (l. c.) pour les étoiles fondamentales, je me croyais pleinement autorisé d'admettre pour les observations par réflexion $a = 0'',000$. Pour les observations directes j'ai admis $a = + 0'',024$; peut être aurais je dû donner ici encore un plus grand poids aux observations de 1842—44.

Pour les discussions ultérieures je me suis servi des distances zénithales déduites des observations directes et par réflexion combinées ensemble. J'y ai d'abord appliqué la correction — 0",012 Δt, puis j'ai formé les moyennes pour les différentes positions et chacune des deux périodes et enfin j'ai corrigé ces moyennes pour les erreurs de division d'après les mesures de Bessel et pour la position du bain de mercure.

Les moyennes corrigées suivent ici:

1842—44

Culm. Sup.	C. Ouest	33°46′ 7,79″	32 obs.
	„ Est	7,84	32 „
Culm. Inf.	C. Ouest	36 48 10,93	29 „
	„ Est	11,10	33 „

1847—49

Culm. Sup.	C. Ouest	33°46′ 7,95″	23 obs.
	„ Est	8,16	52 „
Culm. Inf.	C. Ouest	36 48 10,88	34 „
	„ Est	10,91	58 „

En prenant chaque fois les moyennes simples des résultats dans les deux positions de l'instrument, on trouve enfin:

Déclinaison de la Polaire 1845,0

1842—44	88°28′58,40″
1847—49	58,58

Latitude.

1842—44	54°42′50,58″
1847—49	50,52

On pourrait combiner les observations encore d'autres manières, mais je ne puis m'y arrêter ici; ce sont seulement les résultats de la seconde série qui pourront changer d'une manière appréciable. En général cette série paraît être bien inférieure à la première; ainsi dans la seconde série il n'y a qu'un retournement et il ressort des résultats que dans cette série les erreurs systématiques sont bien plus considérables. C'est ce qu'on voit clairement lorsqu'on réunit les distances zénithales corrigées d'après les mois. Pour la première série on trouve ainsi les différences suivantes avec les moyennes générales:

Avril, Mai	C. S.	— 0″,04	33 obs.
„	C. I.	— 0,03	33 „
Sept., Oct., Nov.	C. S.	+ 0,06	29 „
„	C. I.	+ 0,04	28 „

tandis que pour la seconde série ces différences montent jusqu'à 0″,30.

En terminant j'ajouterai encore que les résultats pour la déclinaison ne changent pas beaucoup lorsqu'on ne se sert que des observations directes. Les résultats des deux périodes sont alors: 58″,36 et 58″,59.

IV. Comparaison des résultats entre eux et avec quelques résultats d'observations modernes.

15. Dans ce dernier chapitre je vais comparer entre eux les résultats acquis dans les paragraphes précédents. Puis je mettrai en regard de ceux-ci quelques résultats des observations du dernier demi-siècle. En agissant ainsi je ne prétends évidemment d'aucune façon épuiser la matière. Je veux seulement, en mettant ensemble quelques résultats qui m'étaient accessibles, aider à former un jugement sur la réalité des variations que sembleraient montrer les résultats du cercle de Reichenbach.

Je réduirai tous les résultats à l'équinoxe moyen de 1865,0 en tenant compte des variations apparentes du mouvement propre résultant de la variation des plans de référence [1]).

16. *Königsberg*. Voici un résumé des résultats acquis:

Cercle de Reichenbach.
Observations directes.

1820—24	88°35′ 22″,82	±	0″,053
1825—29	22,77	±	0,058
1830—34	22,87	±	0,065
1835—39	22,96	±	0,061
1840—47	23,08	±	0,058

[1]) Les valeurs données par M. Auwers dans son catalogue de Bradley sont pour l'équinoxe de 1755 + 0″,003 et pour celui de 1865 — 0″,001.

Observations dir. et réfl.

1820—21	88°35′ 22,″86
1836—39	22,81

Cercle de Repsold.

Observations dir. et réfl.

1842—44	88°35′ 22,″70
1847—49	22,88

Observations directes.

1842—44	88°35′ 22,″66
1847—49	22,89

Les erreurs moyennes pour la grande série au cercle de Reichenbach ont été déduites des différences entre les moyennes annuelles dans les deux positions de l'instrument et sembleraient devoir donner une assez bonne idée des erreurs vraies, à une erreur constante pour toutes les années près; la lecture du cercle se faisant par des verniers, les traits de la division employés ne changent pas sensiblement avec les années. Il ne serait pas facile de se former une idée des erreurs vraies des autres séries. Je ferai seulement remarquer que la belle série de 1842—44 au cercle de Repsold paraît porter en soi la marque d'une haute exactitude.

J'ajouterai encore que les variations de la latitude ne peuvent avoir eu d'effet appréciable sur les déclinaisons déduites, sauf pour la première série des observations par réflexion au cercle de Reichenbach, les observations des deux culminations en 1820 étant distantes entre elles d'une demi-année. Je n'ai pas appliqué des corrections pour une parallaxe de la Polaire et pour l'erreur de la constante de l'aberration de Struve. La valeur de la parallaxe, 0,″07 d'après Pritchard, est encore très incertaine, et une correction pour sa valeur éventuelle sera, au moins en partie, contenue implicitement dans la correction pour la réfraction intérieure. Quant à l'erreur de la constante de l'aberration, même si on admet que cette constante doit être augmentée de quelque chose comme 0,″05, l'influence sur les moyennes annuelles de la déclinaison sera très faible..

17. *Poulkova.* J'ai fait usage des tableaux des déclinaisons individuelles donnés dans les différents volumes des *Observations* et *Publications* de Poulkova. Ils forment 4 séries: pour 1845,0, 1865,0, 1885,0 et 1893,0; les observations de la première sont dû à Peters, celles de

la seconde jusqu'en 1871 à GYLDÉN, puis à M. NYRÉN, qui a aussi exécuté toutes les observations ultérieures.

Sauf celles de la 4me série les observations individuelles n'ont pas été corrigées pour la variation de la latitude et pour la réfraction dans la salle. Cependant l'influence de la première sur les déclinaisons doit avoir été rendue petite, puisque, même dans les années qui contiennent peu d'observations, celles des deux culminations ont été faites généralement dans les mêmes mois. Quant à la réfraction intérieure, je crois qu'elle n'aura pas au moins introduit une marche systématique dans les moyennes annuelles.

Enfin il faut encore faire remarquer qu'entre 1875 et 1877 le cercle vertical a reçu une nouvelle division, mais que pour celle ci, tout comme pour l'ancienne, les erreurs des traits employés pour la Polaire ont été déterminées avec soin par des recherches spéciales.

Les résultats individuels ont été d'abord réunis en moyennes annuelles pour chacune des deux culminations, puis on a pris les moyennes simples de ces deux résultats. Ces dernières moyennes sont données dans le tableau suivant avec leurs poids respectifs; pour unité de poids j'ai pris celui du résultat de 10 culm. sup. et 10 culm. inf.

	88°35′			88°35′	
1842	22″,74	10,5	1877	22″,70	2
1843	22,80	5,5	1878	22,69	0,7
1844	22,76	2	1879	22,81	0,8
1863	22,89	0,5	1882	22,77	1
1864	22,94	3,5	1883	22,69	1,5
1865	22,89	2,5	1884	22,84	0,5
1866	22,92	1	1885	22,72	4
1867	22,85	1	1886	22,79	4
1868	22,88	1,5	1887	22,81	2,5
1869	22,82	0,7	1888	22,82	3,5
1870	22,67	0,3	1889	22,82	3,5
1871	22,70	1	1890	22,83	6
1872	22,72	4	1891	22,81	6
1873	22,74	3,5	1892	22,78	5
1874	22,68	2	1893	22,84	6
1875	22,64	1	1894	22,88	2

18. *Greenwich.* Je croyais ne pouvoir employer utilement que les observations des 14 années 1851—1864 qui ont été discutées par M. H. G. Bakhuyzen dans son premier mémoire sur ce sujet [1], puisque pour les autres on ne pourrait sans un long travail obtenir des résultats homogènes. Encore pourrait on craindre qu'aussi pour ces 14 années l'homogénéité ne fût pas parfaite, l'usure des vis micrométriques ayant, comme on a découvert plus tard, introduit des erreurs progressant avec le temps. [2])

Je fais suivre ici les résultats tels qu'ils ont été déduits par M. H. G. Bakhuyzen.

	88°35′		88°35′
1851	23″,03	1858	22″,83
1852	23,06	1859	22,79
1853	23,05	1860	22,89
1854	23,05	1861	22,98
1855	22,90	1862	22,81
1856	22,94	1863	22,81
1857	23,01	1864	22,94.

19. *Leyde.* Je pouvais utiliser les résultats des observations de Leyde de 1864 à 1874 d'après la nouvelle discussion soignée qu'en a faite M. Wilterdink à l'occasion de ses recherches sur la variation de la latitude. [3]) Les résultats des années, 1877—1880 et 1890—1893 attendent encore une discussion complète.

Les résultats suivants ont été corrigés pour la variation de la latitude (terme de 14 mois et terme annuel) pour la réfraction dans la salle et pour une parallaxe que M. Wilterdink a admise égale à 0″.07.

1864	88°35′22″,87	72 obs
1865—66	22,89	119 „
1867—68	22,88	61 „
1869—70	22,84	46 „
1874	22,61	39 „

[1]) H. G. v. d. Sande Bakhuyzen. Ueber den Einfluss der Strahlenbrechung etc. *Astr. Nachr.* Bd. 72.

[2]) Voir à ce sujet W. H. M. Christie. On the effect of wear in the micrometer screws of the Greenwich transit circle *Monthly Notices* Vol. 37, p. 18.

[3]) Un résumé de ce travail à été donné dans *Versl. Akad. Amst.* Vol. I, p. 88.

Les observations de 1874 donnent pour la latitude moyenne une valeur en bon accord avec celles des autres années.

20. *Conclusions.* En regardant de près les résultats mis ensemble dans les paragraphes 16—19, il ne semble pas facile d'en tirer une conclusion concernant une variabilité du mouvement propre de la Polaire. Les résultats de Königsberg, Cercle de REICHENBACH tendraient à faire croire à un accroissement de la déclinaison de la Polaire de 1825 à 1845, mais, tandis que déjà les résultats du cercle de REPSOLD ne donnent pas d'appui à cette supposition, un maximum vers 1845 est formellement contredit par les observations de PETERS.

D'autre part les observations de Poulkova semblent indiquer un minimum de la déclinaison vers 1875 et les observations de Leyde supportent une telle hypothèse; cependant leur témoignage aurait plus de valeur si la série de 1874 ne se trouvait pas tout à fait isolée, et il me semble que la réalité du phénomène est encore sujette à caution [1]).

Quoi qu'il en soit, je crois que pour le moment une variation de la déclinaison de la Polaire entre 1820 et 1850 n'est nullement prouvée et la déclinaison résultant finalement de la série entière des observations directes au cercle de REICHENBACH, dont, comme je l'espère, mes calculs auront montré la haute valeur, serait donc:

Décl. 1835,0 88°25′ 45″,37.

ou

Décl. 1865,0 88°35′ 22″,90.

---

[1]) Peut-être un résultat trouvé par M. WEEDER lors de ses recherches sur l'azimuth des mires à Leyde, et dont il dit un mot dans sa note dans *Versl. Akad. Amst.* Vol VIII, p. 662, a-t-il rapport à une variabilité du mouvement propre de la Polaire. M. WEEDER a trouvé dans les ascensions-droites observées à Leyde de 1877 à 1897 un terme périodique dont la période est, autant qu'on peut en juger, d'environ 18 années et la demi-amplitude de $0^s,35$ en temps de la Polaire; le minimum de l'ascension-droite aurait été atteint vers 1886. Les deux observateurs au cercle méridien s'accordent bien sur ce point et la grandeur de l'amplitude ne permet pas d'y voir l'effet d'une erreur de la constante de la nutation.

DIE DISPERSION DER MAGNETISCHEN DREHUNG DER POLARISATIONSEBENE IN WASSER IM SICHTBAREN SPEKTRUM

Mitteilung N°. 73 aus dem physikalischen Institut zu Leiden.

VON

L. H. SIERTSEMA.

---

1. Die Dispersion der magnetischen Drehung in Wasser ist gemessen worden von VERDET [1]), und von VAN SCHAIK [2]). In beiden Untersuchungen werden als Resultat die Drehungskonstanten angegeben für einige FRAUNHOFER'sche Linien, bezogen auf die für die *E*-Linie als Einheit. Ueber die Genauigkeit der Messungen giebt VERDET an, dass die Drehungen für die Linien *C* und *G* bis auf $\frac{1}{60}$ ihres Wertes genau zu rechnen sind; die Richtigkeit dieser Behauptung erhellt aus einem Satz Einstellungen, die als Beispiel beigefügt sind. Bei VAN SCHAIK dagegen finden wir nur eine Schätzung der Genauigkeit, nach welcher die möglichen Fehler in den angegebenen Dispersionszahlen 0,012 für die Linien *D, E, b,* 0,018 für *F*, 0,025 für *G* sein sollen, was mit etwa 1,5 Proz. übereinstimmt. Da aber keine Einstellungen als Beispiel vorliegen, und auch über den Lauf der Berechnung sehr wenig gesagt wird, ist nicht zu beurtheilen in wie weit diese Zahlen richtig sind, und sie verlieren daher viel an Wert.

Bei meinen Messungen über die magnetische Drehungsdispersion in verdünnten Salzlösungen brauchte ich genaue Werte dieser Drehungsdispersion, und da die Apparate, die mir zu früheren Untersuchungen gedient hatten, leicht für diese Messungen einzurichten waren, kam es mir geeignet vor, diese zu unternehmen. Die Messungen sind mit zwei verschiedenen Apparaten ausgeführt.

---

[1]) VERDET. *Ann. de Ch. et de Ph.* (3) 69 p. 415.
[2]) VAN SCHAIK. Diss. Utrecht 1882; *Arch. Néerl.* (1) 17 p. 373 (1882).

2. *Erster Teil.* Für die ersten Messungen diente mir die Anordnung, die ich für Salzlösungen benutzte [1]), zusammengesetzt aus einer Drahtspule von 30 cM. Länge mit 1107 Windungen, Analysator und Polarisator, Kollimator, Prisma und Beobachtungsfernrohr. Der Analysator und der Polarisator waren STEEG- und HARTNACK'sche Prismen mit senkrechten Endflächen. Sie waren aufgestellt in geteilten Kreisen, die bis auf Minuten ab zu lesen gestatten. Die Lage des Fernrohrs wurde an einem Kreise bis auf 0,°01 bestimmt. Als Lichtquelle diente bei diesen Messungen elektrisches Bogenlicht; die Kalibrirung des Spektrums geschah mit einer Quecksilber-vacuumlampe nach ARONS-LUMMER.

Das Versuchsrohr war 55 cM. lang, 45 mM. weit, und geschlossen durch planparallele Glasplatten, welche hinreichend aus der Spule hinausragten, um keinen Einfluss des magnetischen Feldes zu empfinden. Durch Einwickeln in Baumwolle war es gegen Wärmestrahlung der Spule geschützt.

Die Stromstärke betrug nur 60 Amp. und wurde ebenso wie bei den früheren Untersuchungen mit einem Galvanometer bestimmt. Die gemessenen Drehungen lagen zwischen 11° für Roth und 35° für Violet.

Wenn man Drehungen dieser Grösse einigermassen genau bestimmen will, muss man auf die Fehler achten, die dadurch entstehen können, dass die Drehung des Nicols nicht immer der Drehung der Polarisationsebene des durchgegangenen Lichtes gleich ist [2]). Für Prismen mit schiefen Endflächen können diese Fehler beträchtlich werden, aber auch für Prismen mit senkrechten Endflachen können sie auftreten, so bald die beiden Endflächen nicht genau parellel sind. Die Theorie giebt an, dass diese Fehler vermieden werden, wenn man bei jeder Messung das Mittel nimmt von vier Einstellungen, die man durch Drehung der beiden Prismen um 180° erhält. Bei der vorliegenden Untersuchung war dieses kaum möglich, wegen der Veränderlichkeit der Stromstärke und anderer Umstände. Ich habe daher diese Fehler vorher zu bestimmen versucht durch Einstellungen ohne Strom. Da der Polarisator während einer ganzen Versuchsreihe nicht gedreht wurde, waren nur zwei Einstellungen erforderlich in zwei gegenüberliegenden Lagen des

---

[1]) *Arch. Néerl.* (2) 5 p. 447; Comm. Leiden N°. 62.
Versl. K. Ak v. Wet. 1900/01 p. 59; Comm. Leiden N°. 57.

[2]) Vgl. VAN DE SANDE BAKHUYZEN, *Pogg. Ann.* 145 p. 259.
CORNU, *Ann. de Ch. et de Ph.* (4) 11 p. 362.

Analysators. Es wurde angenommen, dass das Mittel dieser beiden Einstellungen die wirkliche Drehung der Polarisationsebene bestimmte, und es wurden so die Korrektionen gefunden, die an den einzelnen Einstellungen anzubringen waren. Diese Korrektionen betrugen etwa 8′ für eine Drehung von 30°.

Es zeigte sich weiter, dass das Spektrum sich bei Drehung des Analysators ein wenig verschob. Da die Kalibrirung vor und nach jeder Versuchsreihe statt fand, musste an den Fernrohrablesungen eine kleine Verbesserung angebracht werden. Diese betrug 0,°01 für eine Drehung des Analysators um 10°.

Mit diesem Apparate sind einige Einstellungsreihen gemacht worden. Ein Teil der ersten Reihe möge hier als Beispiel einen Platz finden, mit Hinzufügung einiger Einstellungen auf Quecksilberlinien zur Kalibrirung des Spektrums.

Ablesungen:			Ausschlag:			
Galv.	Fernr.	Anal.	Galv.	λ	Drehung	ρ
281	21°,55	62°58′	284	465	26°,842	1,658
280	21°,91	65°1′	283	482	24°,783	1,536
278	22°,28	67°31′	281	505	22°,275	1.390
279	22°,70	69°56′	282	535	19°,858	1,235
274	23°,06	72°35′	277	565	17°,183	1,088
275	23°,47	74°57′	278	608	14°,792	0,933
275	23°,87	77°26′	278	662	12°,317	0,777
276	24°,10	78°38′	279	701	11°,100	0,698
Nullp.—3		89°40′				

Hg. Roth	23°,63	623
„ Gelb	23°,23	578
„ Grün	22°,88	546
„ Blaugr.	22°,08	491^{5}

Zu gleicher Zeit sind einige Zahlen hinzugefügt um die Berechnung zu erläutern. An den Fernrohrablesungen wurde zuerst die oben angegebene Korrektion angebracht, und sodann aus ihrer Entfernung von den Quecksilberlinien mittels einer vorher mit Sonnenlicht bestimmten Dispersionskurve des Prismas die Wellenlänge abgeleitet. Aus den Analysatorablesungen und dem Nullstand (Einstellung ohne Strom)

wurden, ebenso nach Anbringung der oben genannten Korrektion, die Drehungen gefunden. Wenn man jetzt die Drehungen dividirt durch die Galvanometerausschläge, findet man Zahlen die der Drehungskonstante für die betreffende Wellenlänge proportional sind, und wenn man weiter diese Zahlen dividirt durch den für Natriumlicht geltenden Wert, erhält man die Zahlen ρ der letsten Spalte, welche die Drehungskonstanten bezogen auf die für $\lambda = 589$ als Einheit vorstellen. Der Wert für Natriumlicht wird dabei so gewählt, dass die verschiedenen Reihen möglichst gut an einander schliessen.

In dieser Weise sind drei Reihen mit zusammen 38 Werten von ρ erhalten, für Wellenlängen von $\lambda = 405$ bis 701 $\mu\mu$.

3. *Zweiter Teil.* Die Anordnung mit welcher die magnetische Drehung in Gasen gemessen worden ist, kann auch leicht für Messungen mit Wasser benutzt werden. [1])

Das Versuchsrohr hat hier eine Länge von 231 cM. und liegt in Drahtspulen, deren gesammte Länge 2 Meter ist, und die 3650 Windungen enthalten. Die Drehungswinkel sind hier viel grösser, so dass man eine grössere Dispersion anwenden kann. Für die Genauigkeit ist es vorteilhaft, dass die Nicol ganz innerhalb des Versuchsrohrs liegen, und sich also kein Glas zwischen ihnen befindet. Freilich ist man jetzt nicht in der Lage den Drehungswinkel während einer Versuchsreihe bedeutend zu ändern, und man muss also die Auslöschung bei den verschiedenen Farben durch Aenderung der Stromsstärke erhalten, aber eben diese Konstanz ist in so weit vorteilhaft, dass die oben erwähnten, an den Analysatorablesungen an zu bringenden Korrektionen jetzt fortfallen.

Die Anordnung der Apparate ist dieselbe wie bei den Messungen mit Gasen. Auch die Füllung mit destillirtem Wasser geschah wie dort angegeben. [2]) Allein ist statt eines Prismas von 60° ein Satz von drei Prismen angebracht, welches ein Spektrum von 14° liefert. Mit Sonnenlicht ist wieder die Dispersionskurve bestimmt; bei den Beobachtungen ist teils Sonnenlicht, teils Bogenlicht benutzt worden. Im letzten Falle wurden bei den Messungen die festen Punkte im Spektrum durch Hg.-

---

[1]) *Arch. Néerl.* (2) 2 p. 291; Comm. Leiden Suppl. N°. 1.
[2]) *Arch. Néerl.* (2) 2 p. 366.

Linien erhalten. Die Lage des Fernrohrs wurde bis auf 0°,01 abgelesen wie oben. Der konstante Drehungswinkel, auf welchen die Nicol vor dem Schliessen des Versuchsrohrs eingestellt sind, betrug etwa 56°.

Als ein Beispiel der einzelnen Einstellungen wird hier die erste Reihe mit Sonnenlicht angeführt:

Ablesungen: Galv.	Fernr.	λ	ρ
239	37,18	576	1,057
247	37,01	583	1,024
233^5	37,35	569^5	1,080
204	38,32	536	1,227
198	38,51	530	1,262
191	38,88	519	1,306
187,5	39,00	516	1,328
191,5	38,83	521	1,302
195	38,69	525	1,280
Nullp. —13			

Wegen des konstanten Drehungswinkels wird die Drehungskonstante für eine bestimmte Wellenlänge umgekehrt proportional der Stromstärke sein, für welche das schwarze Band an der betreffenden Stelle im Spektrum erscheint. Wir haben also, nachdem wir erst gerade wie oben die Wellenlänge bestimmt haben, in den umgekehrten Werten der Galvanometerausschläge die Zahlen, aus welchen in gleicher Weise wie oben die Zahlen ρ abgeleitet werden. Im ganzen sind 8 Reihen erhalten, die 76 Werte von ρ umfassen.

3. *Resultate.* Die Werte, die mit zwei ganz verschiedenen Apparaten erhalten sind, lassen sich sehr gut zu einer Kurve vereinigen. In unten stehender Tabelle findet man in den ersten zwei Spalten die Wellenlänge und die Werte ρ nach dieser Kurve. Die weiteren 11 Spalten geben die Differenzen dieser Werte mit den berechneten für die 11 Versuchsreihen in Einheiten der dritten Decimale. Die Reihen 1—3 gehören zum ersten, die folgenden zum zweiten Teile dieser Untersuchung. Die Reihen 4, 5, 10, 11 sind mit Bogenlicht, 6—9 dagegen mit Sonnenlicht beobachtet worden.

Drehungskonstanten für Wasser, und Differenzen Δ mit den Beobachtungen. $\Delta = \rho_{\text{Beob.}} - \rho_{\text{Kurve.}}$

λ	ρ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
405	2,218			—28								
409	2,178		—5									
415	2,122	22										
422	2,053			5								
423	2,043		—9									
430	1,975	—6										
437	1,906											0
438	1,897										— 2	
439	1,887											—9
440	1,878		8	14								
443	1,850											—7
444^5	1,837											—7
445^5	1,829										—16	
450	1,789	3										
453	1,763										5	
455	1,747		0									
458	1,723			0							—15	
465	1,668	—10										
470	1,630	—9										
473	1,607		—7									
476	1,585											7
481	1,547			1								
482	1,540	—4										
488	1,498											9
491	1,479										7	
497	1,441	—8										
498	1,436		—5									
499	1,430										9	
500	1,423											15
505	1,392	—2										
506	1,386			—7								
509	1,369										11	
510	1,363											1
516	1,331						—3					
518	1,320										9	1
519	1,314						—8					

λ	ρ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
521	1,304						—2					
524	1,288	—12										
525	1,283						—3					
526	1,278											2
528	1,268		3									
530	1,257					6	5					
534^5	1,234											—7
535	1,232	3				14						
536	1,228						—1					
538	1,218					2						
539	1,213			—7								
541	1,205				5							
543	1,195										—5	
543^5	1,193											—6
546	1,182					—2						
554	1,145										—1	
555	1,141	—14				3		1				
555^5	1,139					0						
556	1,137							—3				
558	1,128				6							
559^5	1,122							3				
560	1,120		—3									
561	1,115					5				1		
563	1,106										—4	
565	1,097	—9										
567^5	1,086									—2		
569^5	1,078						2					
575^5	1,053										—2	
576	1,051						6					
577^5	1,045									1		
579	1,039			—3								
580	1,035					4						
583	1,023						1					
585	1,015							4				
590	0,996							4 —2 0				
592	0,988				—7							
600	0,958	3										
602	0,951					1		2				

λ	ρ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
604	0,943		8									
607	0,933				3							
608	0,929	4										
612	0,916							—2				
613	0,913					2						
615	0,906				—4			—7	1			
616	0,903								—2			
622	0,883								4			
623	0,880								6			
624	0,876					—10						
625	0,873								—3			
628	0,863				—3							
631	0,854				2				—2			
632	0,851			8								
647	0,808				—5							
647^5	0,806								—1			
650	0,799					—13						
651	0,796		—1									
654	0,788								4			
658	0,778	17										
659	0,775								—6			
662	0,768	9										
672	0,748		2									
688	0,720			4								
701	0,700	—2										

Die Differenzen zeigen, dass Anschluss an die Kurve erhalten ist bis auf Grössen, die gewöhnlich weniger als $\frac{1}{2}$ Proz., und nur in einzelnen Fällen mehr als 1 Proz. betragen. Nur bei den äussersten Wellenlängen, wo die Beobachtungen wegen der geringeren Lichtstärke unsicherer sind, giebt es grössere Differenzen.

Vergleichen wir unsere Resultaten mit denen von Verdet und von Van Schaik. Wir finden bei Verdet zwei Angaben, die ein weinig verschieden sind.

	C	*D*	*E*	*F*	*G*
Verdet [1])	0,63	0,79	1,00	1,20	1,55
„ [2])	0,63	0,79	1,00	1,19	1,56
Van Schaik [3])		0,795	1,000	1,192	1,559
Aus unsrer Kurve folgt					
	0,615	0,786	1,000	1,188	1,544

Diese Zahlen differiren bis auf 1 Proz., also weniger als die von Verdet und von Van Schaik verbürgte Genauigkeit.

---

[1]) Verdet. C. R. 61 p. 630.
[2]) Verdet. *Ann. de Ch. et de Ph.* (3) 69 p. 415.
[3]) Van Schaik. Diss. Utrecht 1882 p. 31. *Arch. Néerl.* (1) 17 p. 386.

AEPINUS ATOMIZED

BY

Lord KELVIN.

---

§ 1. According to the well-known doctrine of AEPINUS, commonly referred to as the one-fluid theory of electricity, positive and negative electrifications consist in excess above, and deficiency below, a natural quantum of a fluid, called the electric fluid, permeating among the atoms of ponderable matter. Portions of matter void of the electric fluid repel one another; portions of the electric fluid repel one another; portions of the electric fluid and of void matter attract one another.

§ 2. My suggestion is that the AEPINUS'fluid consists of exceedingly minute equal and similar atoms, which I call electrions, [1]) much smaller than the atoms of ponderable matter; and that they permeate freely through the spaces occupied by these greater atoms and also freely through space not occupied by them. As in AEPINUS' theory we must have repulsions between the electrions; and repulsions between the atoms independently of the electrions; and attractions between electrions and atoms without electrions. For brevity, in future by atom I shall

---

[1]) I ventured to suggest this name in a short article published in „*Nature*" May, 27, 1897, in which, after a slight reference to an old idea of a „one-fluid theory of electricity" with *resinous electricity as the electric fluid*, the following expression of my views at that time occurs: „I prefer to consider an „atomic theory of electricity foreseen as worthy of thought by FARADAY and „CLERK MAXWELL, very definitely proposed by HELMHOLTZ in his last lecture to „the Royal Institution, and largely accepted by present-day workers and tea- „chers. Indeed FARADAY's law of electro-chemical equivalence seems to neces- „sitate something atomic in electricity, and to justify the very modern name „*electron*. The older, and at present even more popular, name *ion* given sixty

mean an atom of ponderable matter, whether it has any electrions within it or not.

§ 3. In virtue of the discovery and experimental proof by Cavendish and Coulomb of the law of inverse square of distance for both electric attractions and repulsions, we may now suppose that the atoms, which I assume to be all of them spherical, repel other atoms outside them with forces inversely as the squares of distances between centres; and that the same is true of electrions, which no doubt occupy finite spaces, although at present we are dealing with them as if they were mere mathematical points, endowed with the property of electric attraction and repulsion. We must now also assume that every atom attracts every electrion outside it with a force inversely as the square of the distance between centres.

§ 4. My assumption that the electrions freely permeate the space occupied by the atoms requires a knowledge of the law of the force experienced by an electrion within an atom. As a tentative hypothesis, I assume for simplicity that the attraction experienced by an electrion approaching an atom varies exactly according to the inverse square of the distance from the centre, as long as the electrion is outside; has no abrupt change when the electrion enters the atom; and decreases to zero simply as the distance from the centre when the electrion, approaching the centre, is within the spherical boundary of the atom. This is just

---

„years ago by Faraday, suggests a convenient modification of it; *electrion*, to „denote an atom of resinous electricity. And now, adopting the essentials of „Aepinus' theory, and dealing with it according to the doctrine of Father „Boscovich, each atom of ponderable matter is an electron of vitreous electri- „city; which, with a neutralizing electrion of resinous electricity close to it, „produces a resulting force on every distant electron and electrion which varies „inversely as the cube of the distance, and is in the direction determined by „the well-known requisite application of the parallelogram of forces." It will be seen that I had not then thought of the hypothesis suggested in the present communication, that while electrions permeate freely through all space, whether occupied only by ether or occupied also by the volumes of finite spheres constituting the atoms of ponderable matter, each electrion in the interior of an atom of ponderable matter experiences electric force towards the centre of the atom, just as if the atom contained within it, fixed relatively to itself, a uniform distribution of ideal electric matter.

as it would be if the electric virtue of the atom were due to uniform distribution through the atom of an ideal electric substance of which each infinitely small part repels infinitely small portions of the ideal substance in other atoms, and attracts electrions, according to the inverse square of the distance. But we cannot make the corresponding supposition for the mutual force between two *overlapping* atoms; because we must keep ourselves free to add a repulsion or attraction according to any law of force, that we may find convenient for the explanation of electric, elastic, and chemical properties of matter.

§ 5. The neutralizing quantum of electrions for any atom or group of atoms has exactly the same quantity of electricity of one kind as the atom or group of atoms has of electricity of the opposite kind. The quantum for any single atom may be one or two or three or any integral number, and need not be the same for all atoms. The designations monelectrionic, dielectrionic, trielectrionic, tetraelectrionic, polyelectrionic, etc., will accordingly be convenient. It is possible that the differences of quality of the atoms of different substances may be partially due to the quantum-numbers of their electrions being different; but it is possible that the differences of quality are to be wholly explained in merely Boscovichian fashion by differences in the laws of force between the atoms, and may not imply any differences in the numbers of electrions constituting their quantums.

§ 6. Another possibility to be kept in view is that the neutralizing quantum for an atom may not be any integral number of electrions. Thus for example the molecule of a diatomic gas, oxygen, or nitrogen, or hydrogen, or chlorine, might conceivably have three electrions or some odd number of electrions for its quantum so that the single atoms, O, N, H, Cl, if they could exist separately, must be either vitreously or resinously electrified and cannot be neutral.

§ 7. The present usage of the designations, positive and negative, for the two modes of electrification originated no doubt with the use of glass globes or cylinders in ordinary electric machines giving vitreous electricity to the insulated prime conductor, and resinous electricity to the not always insulated rubber. Thus Aepinus and his followers regarded the prime conductors of their machines as giving the true electric

fluid, and leaving a deficiency of it in the rubbers to be supplied from the earth. It is curious, in BECCARIA's account of his observations made about 1760 at Garzegna in Piedmont on atmospheric electricity, to read of „The mild excessive electricity of the air in fair weather". This in more modern usage would be called mild positive electricity. The meaning of either expression, stated in non-hypothetical language, is, the mild vitreous electricity of the air in fair weather.

§ 8. In the mathematical theory of electricity in equilibrium, it is a matter of perfect indifference which of the opposite electric manifestations we call positive and which negative. But the great differences in the disruptive and luminous effects, when the forces are too strong for electric equilibrium, presented by the two modes of electrification, which have been known from the earliest times of electric science, show physical properties not touched by the mathematical theory. And VARLEY's comparatively recent discovery [1]) of the molecular torrent of resinously electrified particles from the „kathode" or resinous electrode in apparatus for the transmission of electricity through vacuum or highly rarefied air, gives strong reason for believing that the mobile electricity of AEPINUS' theory is resinous, and not vitreous as he accidentally made it. I shall therefore assume that our electrions act as extremely minute particles of *resinously* electrified matter; that a void atom acts simply as a little globe of atomic substance, possessing as an essential quality vitreous electricity uniformly distributed through it or through a smaller concentric globe; and that ordinary ponderable matter, not electrified, consists of a vast assemblage of atoms, not void, but having within the portions of space which they occupy, just enough of electrions to annul electric force for all places of which the distance from the nearest atom is large in comparison with the diameter of an atom, or molecular cluster of atoms.

§ 9. This condition respecting distance would, because of the inverse square of the distance law for the forces, be unnecessary and the electric force would be rigourously null throughout all space outside the atoms, if every atom had only a single electrion at its centre, provided that

---

[1]) Proc. Roy. Soc. vol. XIX, 1871, pp. 239, 240.

the electric quantities of the opposite electricities (reckoned according to the old definition of mathematical electrostatics) are equal in the atom and in the electrion. But even if every neutralized separate atom contains just one electrion in stable equilibrium at its centre, it is obvious that, when two atoms overlap so far that the centre of one of them is within the spherical boundary of the other, the previous equilibrium of the two electrions is upset, and they must find positions of equilibrium elsewhere than at the centres. Thus in fig. 1 each electrion is at the centre of its atom, and is attracted and repelled with equal forces by the neighbouring atom and electrion at *its* centre. In fig. 2, if E

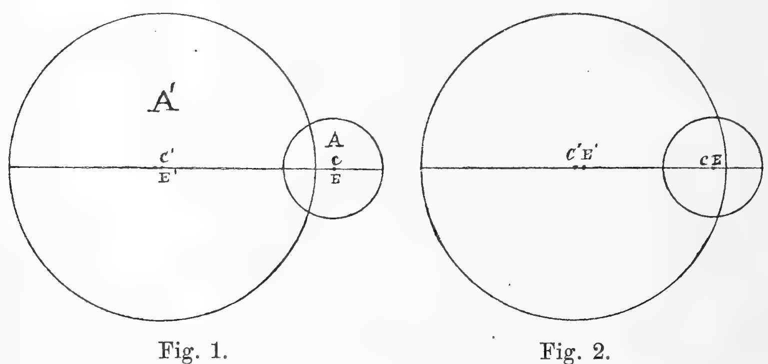


Fig. 1.

Fig. 2.
radii 3 and 1
$C'C = 2{\cdot}7 \quad C'E' = {\cdot}1458 \quad CE = {\cdot}0462$

and E' were at the centres C, C', of the two atoms, E would be repelled by E' more than it would be attracted by the atom A'. Hence both electrions being supposed free, E will move to the right; and because of its diminished repulsion on E', E' will follow it in the same direction. The equations of equilibrium of the two are easily written down, not so easily solved without some slight arithmetical artifice. The solution is correctly shown in fig. 2, for the case in which one radius is three times the other, and the distance between the centres is 2·7 times the smaller radius. [1]) The investigation in the footnote shows that if the atoms are

---

[1]) Calling e the quantity of electricity, vitreous or resinous, in each atom or electrion: ζ the distance between the centres of the atoms; α, α' the radii of the two atoms; x, x' the displacements of the electrions from the centres; X, X' the forces experienced by the electrions; we have

brought a little nearer, the equilibrium becomes unstable; and we may infer that both electrions jump to the right, E' to settle at a point within the atom A on the left hand side of its centre; and E outside A', to settle at a point still within A. If, lastly, we bring the centres closer and closer together till they coincide, E comes again within A', and the two electrions settle, as shown in fig. 3 at distances on the two sides of the common centre, each equal to

$$\frac{1}{2}\sqrt[3]{\frac{2}{\frac{1}{\alpha^3}+\frac{1}{\alpha'^3}}}$$

which for the case $\alpha' = 3\alpha$ is

$$\frac{1}{2}\alpha\sqrt[3]{\frac{2.27}{28}} = \cdot 622\ \alpha.$$

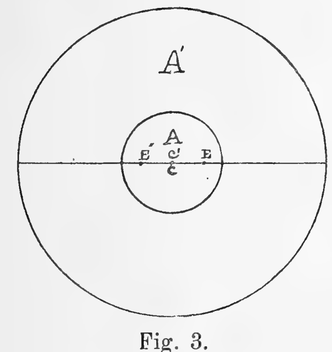


Fig. 3.
$E'C = CE = \cdot 622$

§ 10. Mutual action of this kind might probably be presented in such binary combinations as O_2, N_2, H_2, Cl_2,

---

$$X = e^2\left[-\frac{x}{\alpha^3}+\frac{1}{(\zeta+x-x')^2}-\frac{\zeta+x}{\alpha'^3}\right];$$
$$X' = e^2\left[-\frac{x'}{\alpha'^3}+\frac{1}{(\zeta-x')^2}-\frac{1}{(\zeta+x-x')^2}\right].$$

Each of these being equated to zero for equilibrium gives us two equations which are not easily dealt with by frontal attack for the determination of two unknown quantities x, x'; but which may be solved by a method of successive approximations, as follows: — Let $x_0, x_1, \ldots . x_i$, $x'_0, x'_1, \ldots . x'_i$, be successive approximations to the values of x and x', and take

$$x_{i+1} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha^3}+\frac{1}{\alpha'^3}}\left(\frac{1}{D_i^2}-\frac{\zeta}{\alpha'^3}\right);\quad x'_{i+1} = \alpha'^3\left\{\frac{1}{(\zeta-x'_i)^2}-\frac{1}{(\zeta+x_{i+1}-x'_i)^2}\right\};$$

where $D^2_i = (\zeta + x_i - x'_i)^2$. As an example, take $\alpha = 1$, $\alpha' = 3$. To find solutions for gradual approach between centres, take successively $\zeta = 2\cdot9, 2\cdot8, 2\cdot7, 2\cdot6$. Begin with $x_0 = 0$, $x'_0 = 0$, we find $x_4 = \cdot01243$, $x'_4 = \cdot0297$, and the same values for x_5, and x'_5. Take next $\zeta = 2\cdot8$, $x_0 = \cdot01243$, $x'_0 = \cdot0297$; we find $x_4 = x_5 = \cdot0269$, $x'_4 = x'_5 = \cdot0702$. Thus we have the solution for the second distance between centres. Next take $\zeta = 2\cdot7$, $x_0 = \cdot0269$, $x'_0 = \cdot0702$; we find $x_6 = x_7 = \cdot0462$, $x'_6 = x'_7 = \cdot1458$. Working similarly for $\zeta = 2\cdot6$, we do not find convergence, and we infer that a position of unstable equilibrium is reached by the electrions for some value of ζ between $2\cdot7$ and $2\cdot6$.

CO, SO, Na Cl (dry common salt) if each single atom, *O, N, H, Cl, C,* [1]) *S, Na,* [2]) had just one electrion for its neutralizing quantum. If the combination is so close that the centres coincide, the two electrions will rest stably at equal distances on the two sides of the common centre as at the end of § 9. I see at present no reason for considering it excessively improbable that this may be the case for *SO*, or for any other binary combinations of *two atoms of different quality* for neither of which there is reason to believe that its neutralizing quantum is not exactly one electrion. But for the binary combinations of two atoms of identical quality which the chemists have discovered in diatomic gases (O_2, N_2, etc.) there must, over and above the electric repulsion of the two similar electric globes, be a strong atomic repulsion preventing stable equilibrium with coincident centres, however strongly the atoms may be drawn together by the attractions of a pair of mutually repellent electrions within them; because without such a repulsion the two similar atoms would become one, which no possible action in nature could split into two.

§ 11. Returning to § 9, let us pull the two atoms gradually asunder from the concentric position to which we had brought them. It is easily seen that they will both remain within the smaller atom *A*, slightly disturbed from equality of distance on the two sides of its centre by attractions towards the centre of *A'*; and that when *A'* is infinitely distant they will settle at distances each equal to $\frac{1}{2}\,\alpha \sqrt[3]{2} = {\cdot}62996\alpha$ on the two sides of *C*, the centre of *A*. If, instead of two monelectrionic atoms, we deal as in § 9 with two polyelectrionic atoms, we find after separation the number of electrions in the smaller atom increased and in the larger decreased; and this with much smaller difference of magnitude than the three to one of diameters which we had for our monelectrionic atoms of § 9. This is a very remarkable conclusion, pointing to what is probably the true explanation of the first known of the

[1]) The complexity of the hydrocarbons and the VAN 'T HOFF and LE BEL doctrine of the asymmetric results (chirality) produced by the quadrivalence of carbon makes it probable that the carbon atom takes at least four electrions to neutralize it electrically.

[2]) The fact that sodium, solid or liquid, is a metallic conductor of electricity makes it probable that the sodium atom, as all other metallic elements, takes a large number of electrions to neutralize it. (see below § 30).

electric properties of matter; attractions and repulsions produced by rubbed amber. Two ideal solids consisting of assemblages of monelectrionic atoms of largely different sizes would certainly, when pressed and rubbed together and separated, show the properties of oppositely electrified bodies; and the preponderence of the electrionic quality would be in the assemblage of which the atoms are the smaller. Assuming as we do that the electricity of the electrions is of the resinous kind, we say that after pressing and rubbing together and separating the two assemblages, the assemblage of the smaller atoms is resinously electrified and the assemblage of the larger atoms is vitreously electrified. This is probably the true explanation of the old-known fact that ground glass is resinous relatively to polished glass. The process of polishing might be expected to smooth down the smaller atoms, and to leave the larger atoms more effective in the surface.

§ 12. It probably contains also the principle of the explanation of ERSKINE MURRAY'S [1]) experimental discovery that surfaces of metals, well cleaned by rubbing with glass-paper or emery-paper, become more positive or less negative in the Volta contact electricity scale by being burnished with a smooth round hard steel burnisher. Thus a zinc plate brightened by rubbing on glass-paper rose by ·23 volt by repeated burnishing with a hard steel burnisher, and fell again by the same difference when rubbed again with glass-paper. Copper plates showed differences of about the same amount and in the same direction when similarly treated. Between highly burnished zinc and emery-cleaned copper, MURRAY found a Volta-difference of 1·13 volts, which is, I believe, considerably greater than the greatest previously found Volta-difference between pure metallic surfaces of zinc and copper.

§ 13. To further illustrate the tendency (§ 9) of the smaller atom to take electrions from the larger, consider two atoms; A', of radius a', the greater, having an electrion in it to begin with; and A, radius a, the smaller, void.

By ideal forces applied to the atoms while the electrion is free let them approach gradually from a very great distance apart. The attrac-

---

[1]) „*On Contact Electricity of Metals*". *Proc. Roy. Soc.* Vol. LXIII, 1898, p. 113. See also Lord KELVIN, „*Contact Electricity of Metals*", *Phil. Mag.* Vol. 46, 1898, pp. 96—98.

tion of A draws the electrion from the centre of A'; at first very slightly, but farther and farther as the distance between the atoms is diminished. What will be the position of the electrion when the distance between the centres is, as in fig. 4, $2\alpha'$? Without calculation we see that the electrion would be in equilibrium if placed at the point in which the

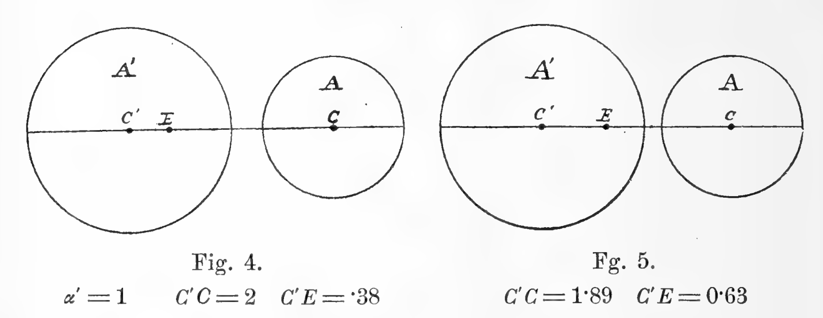


Fig. 4.
$\alpha' = 1$ $C'C = 2$ $C'E = \cdot 38$

Fg. 5.
$C'C = 1\cdot 89$ $C'E = 0\cdot 63$

surface of A' is cut by the line of centres; but the equilibrium would be obviously unstable, and a simple calculation [1]) shows that the stable position actually taken by the electrion is $\cdot 38\ \alpha'$ from C', when the distance between the centres is $2\alpha'$ (fig. 4). If the distance between the centres is now diminished from $2\alpha'$ to $1\cdot 89\alpha'$ (α being now supposed to be anything less than $\cdot 89\alpha'$) the electrion comes gradually to distance $\cdot 63\alpha'$ from C' (fig. 5); its equilibrium there becomes unstable;

[1]) Denoting by ζ the distance between the centres, and by X the force on E when its distance from C' is x', we have

$$X = e^2 \left[\frac{1}{(\zeta - x')^2} - \frac{x'}{\alpha'^3} \right]$$

Hence for equilibrium $\frac{1}{(\zeta - x')^2} = \frac{x'}{\alpha'^3}$. This is a cubic for x' of which the proper root (the smallest root) for the case $\zeta = 2\,\alpha'$ is $\cdot 38\,\alpha'$. The formula for X has a minimum value when $\zeta - x' = \alpha' \sqrt[3]{2}$, which makes

$$X = \frac{e^2}{\alpha'^2} \left[\frac{3}{2} \sqrt[3]{2} - \frac{\zeta}{\alpha'} \right].$$

Hence the value of x' for equilibrium coincides with the value of X, a minimum, and the equilibrium becomes unstable, when ζ is diminished to $\frac{3\sqrt[3]{2}}{2}\alpha' = 1\cdot 890\,\alpha'$, For this, the value of x' is $\frac{\sqrt[3]{2}}{2}\alpha' = \cdot 63\,\alpha'$.

and it jumps out of A' towards A (like a cork jumping out of a bottle). It will shoot through A (A' and A being held fixed); and after several oscillations to and fro, perhaps [1]) ten or twenty, if it has only quasi inertia due to condensation or rarefaction [2]) produced by it in ether; or perhaps many times more if it has intrinsic inertia of its own; it will settle, with decreasing range of excursions, sensibly to rest within A, attracted somewhat from the centre by A'. If, lastly, A' and A be drawn asunder to their original great distance, the electrion will not regain its original position in A', but will come to the centre of A and rest there. Here then we have another illustration of the tendency found in § 9, of the smaller atom to take electrions from the larger.

§ 14. In preventing the two atoms from rushing together by holding them against the attractive force of the electrion, we shall have gained more work during the approach than we afterwards spent on the separation; and we have now left the system deprived of the farther amount of energy carried away by ethereal waves into space.

§ 15. The system in its final state with the electrion at the centre of the smaller atom has less potential energy in it than it had at the beginning (when the electrion was at the centre of A'), by a difference equal to the excess of the work which we gained during the approach above that which we spent on the final separation of A' and A, plus the amount carried away by the ethereal waves. All these items except the last are easily calculated from the algebra of the footnote on § 13; and thus we find how much is our loss of energy by the ethereal waves.

§ 16. Very interesting statical problems are presented to us by consideration of the equilibrium of two or more electrions within one atom, whether a polyelectrionic atom with its saturating number, or an atom of any electric strength with any number of electrions up to the greatest number that it can hold. To help to clear our ideas, first remark that if the number of electrions is infinite, that is to say if we go back to Aepinus' electric fluid, but assume it to permeate freely through an

[1]) „On the Production of Wave Motion in an Elastic Solid", *Phil. Mag.* Oct. 1899, § 44.

[2]) „On the Motion of Ponderable Matter through Space Occupied by Ether", *Phil. Mag.*, Aug. 1900, §§ 15, 17.

atom of any shape whatever and having any arbitrarily given distribution of electricity of the opposite kind fixed within it, the greatest quantity of fluid which it can take is exactly equal to its own, and lodges with density equal to its own in every part. Hence if the atom is spherical, and of equal electric density throughout as we have supposed it, and if its neutralizing quantum of electrions is a very large number, their configuration of equilibrium will be an assemblage of more and more nearly uniform density from surface to centre, the greater the number. Any BRAVAIS homogeneous assemblage whatever would be very nearly in equilibrium if all the electrions in a surface-layer of thickness a hundred times the shortest distance from electrion to electrion are held fixed; but the equilibrium would be unstable except in certain cases. It may seem probable that it is stable if the homogeneous assemblage is of the species which I have called [1]) equilateral, being that in which each electrion with any two of its twelve next neighbours forms an equilateral triangle. If now all the electrions in the surface layer are left perfectly free, a slight rearrangement among themselves and still slighter among the neighbouring electrions in the interior will bring the whole multitude (of thousands or millions) to equilibrium. The subject is of extreme interest, geometrical, dynamical and physical, but cannot be pursued further at present.

§ 17. To guide our ideas respecting the stable equilibrium of moderate numbers of electrions within an atom, remark first that for any number of electrions there may be equilibrium with all the electrions on one spherical surface concentric with the atom. To prove this, discard for a moment the atom and imagine the electrions, whatever their number, to be attached to ends of equal inextensible strings of which the other ends are fixed to one point C. Every string will be stretched in virtue of the mutual repulsions of the electrions; and there will be a configuration or configurations of equilibrium with the electrions on a spherical surface. Whatever their number there is essentially at least one configuration of stable equilibrium. Remark also that there is always a configuration of equilibrium in which all the strings are in

---

[1]) „*Molecular Tactics of a Crystal*", § 4, being the Second ROBERT BOYLE Lecture, delivered before the Oxford University Junior Scientific Club. May, 16, 1893 (Clarendon Press, Oxford).

one plane, and the electrions are equally spaced round one great circle of the sphere. This is the sole configuration for two electrions or for three electrions: but for any number exceeding three it is easily proved to be unstable, and is thereforce not the sole configuration of equilibrium. For four electrions it is easily seen that, besides the unstable equilibrium in one plane, there is only the stable configuration, and in this the four electrions are at the four corners of an equilateral tetrahedron.

§ 18. For five electrions we have clearly stable equilibrium with three of them in one plane through C, and the other two at the ends of the diameter perpendicular to this plane. There is also at least one other configuration of equilibrium: this we see by imagining four of the electrions constrained to remain in a freely movable plane, which gives stable equilibrium with this plane at some distance from the centre and the fifth electrion at the far end of the diameter perpendicular to it. And similarly for any greater number of electrions, we find a configuration of equilibrium by imagining all but one of them to be constrained to remain in a freely movable plane. But it is not easy, without calculation, to see, at all events for the case of only five electrions, whether that equilibrium would be stable if the constraint of all of them but one to one plane is annulled. For numbers greater than five it seems certain that that equilibrium is unstable.

§ 19. For six we have a configuration of stable equilibrium with the electrions at the six corners of a regular octahedron; for eight at the corners of a cube. For ten, as for any even number, we should have two configurations of equilibrium (both certainly unstable for large numbers) with two halves of the number in two planes at equal distances on the two sides of the centre. For twelve we have a configuration of stable equilibrium with the electrions at positions of the twelve nearest neighbours to C in an equilateral homogeneous assemblage of points; [1]) for twenty at the twenty corners of a pentagonal dodecahedron. All these configurations of § 19 except those for ten electrions are stable if, as we are now supposing, the electrions are constrained to a spherical surface on which they are free to move.

---

[1]) „*Molecular Tactics of a Crystal*", § 4.

§ 20. Except the cases of § 18, the forces with which the strings are stretched are the same for all the electrions of each case. Hence if we now discard the strings and place the electrions in an atom on a spherical surface concentric with it, its attraction on the electrions towards the centre takes the place of the tension of the string, provided it is of the proper amount. But it does not secure, as did the strings, against instability relatively to radial displacements, different for the different electrions. To secure the proper amount of the radial force the condition is $\frac{i e^2 r}{\alpha^3} = T$; where i denotes the number of electrions; e the electric quantity on each (and therefore, § 8, ie the electric quantity of vitreous electricity in the atom); r denotes the radius of the spherical surface on which the electrions lie: α the radius of the atom; and T the tension of the string in the arrangement of § 17. We have generally $T = q\frac{e^2}{r^2}$ where q is a numeric depending on the number and configuration of the electrions found in each case by geometry. Hence we have $\frac{r}{\alpha} = \sqrt[3]{\frac{q}{i}}$ for the ratio of the radius of the smaller sphere on which the electrions lie to the radius of the atom. For example, take the case of eight electrions at the eight corners of a cube. T is the resultant of seven repulsions, and we easily find $q = \frac{3}{4}\left(\sqrt{3} + \sqrt{\frac{3}{2}} + \frac{1}{3}\right)$ and finally $\frac{r}{\alpha} = \cdot 6756$. Dealing similarly with the cases of two, three, four, and six electrions, we have the following table of values of $\left(\frac{r}{\alpha}\right)^3$ and $\frac{r}{\alpha}$; to which is added a last column showing values of $i^2\frac{3\alpha^2 - r^2}{2\alpha^2} - \Sigma\frac{\alpha}{D}$, being $\frac{\alpha}{e^2}$ of the work required to remove the electrions to infinite distance.

Number of Electrions.	Configuration.	$\left(\frac{r}{\alpha}\right)^3$	$\frac{r}{\alpha}$	$\frac{\alpha}{e^2}\times$ work required to remove the electrions to infinite distance $=w$
2	At the ends of a diameter	$\frac{1}{8}$	·5000	4·500
3	At the corners of an equilateral triangle	$\frac{1}{3\sqrt{3}}$	·5774	9·000
4	At the corners of a square	$\frac{\sqrt{2}}{8}+\frac{1}{16}$	·6208	14·750
4	At the corners of an equilateral tetrahedron	$\frac{3}{16}\sqrt{\frac{3}{2}}$	·6124	15·000
6	At the corners of an equilateral octahedron	$\frac{1+4\sqrt{2}}{24}$	·6522	33·335
8	At the corners of a cube	$\frac{3}{32}\left(\sqrt{3}+\sqrt{\frac{3}{2}}+\frac{1}{3}\right)$	·6756	52·180

§ 21. In the configurations thus expressed the equilibrium is certainly stable for the cases of two, three, and four electrions. It seems to me, without calculation, also probably stable for the case of six, and possibly even for the case of eight. For the case of twenty at the corners of a pentagonal dodecahedron the equilibrium is probably not stable; and even for the cases of twelve electrions and ten electrions, the equilibrium in the configurations described in §§ 18, 19 may probably be unstable, when, as now, we have the attraction of the atom towards the centre instead of the inextensible strings.

§ 22. In fact when the number of electrions exceeds four, we must think of the tendency to be crowded out of one spherical surface, which with very large numbers gives a tendency to uniform distribution throughout the volume of the atom as described in § 16 above. Thus, in the case of five electrions, § 18 shows a configuration of equilibrium in which the two electrions lying in one diameter are, by the mutual repulsions, pushed very slightly further from the centre than are the three in the equatoreal plane. In this case the equilibrium is clearly stable. Another obvious configuration, also stable, of five electrions within an atom is one at the centre, and four on a concentric spherical surface at the

corners, of a tetrahedron. From any case of any number of electrions all on one spherical surface, we may pass to another configuration with one more electrion placed at the centre and the proper proportionate increase in the electric strength of the atom. Thus from the cases described in § 19, we may pass to configurations of equilibrium for seven, nine, eleven, thirteen, and twenty-one electrions. All these cases, with questions of stability or instability and of the different amounts of work required to pluck all the electrions out of the atom and remove them to infinite distances, present most interesting subjects for not difficult mathematical work; and I regret not being able to pursue them at present.

§ 23. Consider now the electric properties of a real body, gaseous, liquid, or solid, constituted by an assemblage of atoms with their electrions. It follows immediately from our hypothesis, that in a monatomic gas or in any sufficiently sparse assemblage of single atoms, fixed or moving, FARADAY's *„conducting power for lines of electric force", or what is now commonly called the specific electro-inductive capacity*, *or the electro-inductive permeability, exceeds unity by three times the ratio of the sum of the volumes of the atoms to the whole volume of space occupied by the assemblage,* whether the atoms be monelectrionic or polyelectrionic, and however much the electrion, or group of electrions, within each atom is set to vibrate or rotate with each collision, according to the kinetic theory of gases. To prove this, consider, in a uniform field of electrostatic force of intensity F, a single atom of radius α, and, at rest within it, a group of i electrions in stable equilibrium. The action of F produces simply displacements of the electrions relatively to the atom, equal and in parallel lines, with therefore no change of shape and no rotation; and, x denoting the amount of this displacement, the equation for the equilibrium of each electrion is $\frac{iex}{\alpha^3} = F$. This gives $iex = \alpha^3 F$ for the electric moment of the electrostatic polarization induced in the atom by F. In passing, remark that $\alpha^3 F$ is also equal to the electric moment of the polarization produced in an insulated unelectrified metal globe of radius α, when brought into an electrostatic field of intensity F: and conclude that the electric inductive capacity of a uniformly dense assemblage of fixed metallic globules, so sparse that their mutual influence is negligible, is the same as that of

an equal and similar assemblage of our hypothetical atoms, whatever be the number of electrions in each, not necessarily the same in all. Hence our hypothetical atom realizes perfectly for sparse assemblages Faraday's suggestion of „small globular conductors, as shot" to explain the electro-polarization which he discovered in solid and liquid insulators. (Experimental Researches, § 1679).

§ 24. Denoting now by N the number of atoms per unit volume we find $N V \alpha^3 F$ as the electric moment of any sparse enough assemblage of uniform density occupying volume V in a uniform electric field of intensity F. Hence $N\alpha^3$ is what (following the analogy of electro-magnetic nomenclature) we may call the electro-inductive susceptibility [1]) of the assemblage; being the electric moment per unit bulk induced by an electric field of unit intensity. Denoting this by μ, and the electro-inductive permeability by ω we have [*Electrostatics and Magnetism* § 629, (14)],

$$\omega = 1 + 4\pi\mu = 1 + 3\left(N\frac{4\pi\alpha^3}{3}\right)$$

which proves the proposition stated at the commencement of § 23.

§ 25. To include vibrating and rotating groups of electrions in the demonstration, it is only necessary to remark that the time-average of any component of the displacement of the centre of inertia of the group relatively to the centre of the atom will, under the influence of F, be the same as if the assemblage were at rest in stable equilibrium.

§ 26. The consideration of liquids consisting of closely packed mobile assemblages of atoms or groups of atoms with their electrions, forming compound molecules, as in liquid argon or helium (monatomic), nitrogen, oxygen, etc., (diatomic) or pure water, or water with salts or other chemical substances dissolved in it, or liquids of various complex chemical constitutions, cannot be entered on in the present communication, further than to remark that the suppositions we have made regarding forces, electric and other, between electrions and atoms, seem to open the way to a very definite detailed dynamics of electrolysis, of chemical affinity, and of heat of chemical combination. Estimates of the

[1]) Suggested in my „*Electrostatics and Magnetism*", §§ 628, 629.

actual magnitudes concerned (the number of molecules per cubic centimetre of a gas, the mass in grammes of an atom of any substance, the diameters of the atoms, the absolute value of the electric quantity in an electrion, the effective mass or inertia of an electrion) seem to show that the intermolecular electric forces are more than amply great enough to account for heat of chemical combination, and every mechanical action manifested in chemical interactions of all kinds. We might be tempted to assume that all chemical action is electric, and that all varieties of chemical substance are to be explained by the numbers of the electrions required to neutralize an atom or a set of atoms (§ 6 above); but we can feel no satisfaction in this idea when we consider the great and wild variety of quality and affinities manifested by the different substances or the different „chemical elements"; and as we are assuming the electrions to be all alike, we must fall back on Father Boscovich, and require him to explain the difference of quality of different chemical substances, by different laws of force between the different atoms.

§ 27. Consider lastly a solid; that is to say, an assemblage in which the atoms have no relative motions, except through ranges small in comparison with the shortest distances between their centres. [1]) The first thing that we remark is that every solid would, at zero of absolute temperature, (that is to say all its atoms and electrions at rest) be a perfect insulator of electricity under the influence of electric forces, moderate enough not to pluck electrions out of the atoms in which they rest stably when there is no disturbing force. The limiting value of F here indicated for perfect insulation, I shall for brevity call the disruptional force or disruptional intensity. It is clear that this disruptional force is smaller the greater the number of electrions within an atom.

§ 28. The electro-inductive permeability of a solid at zero temperature is calculable by the static dynamics of § 24, modified by taking into account forces on the electrions of one atom due to the attractions of neighbouring atoms and the repulsions of their electrions. Without

---

[1]) I need scarcely say that it is only for simplicity in the text that we conveniently ignore Roberts-Austen's admirable discovery of the interdiffusion of solid gold and solid lead, found after a piece of one metal is allowed to rest on a piece of the other for several weeks, months, or years.

much calculation it is easy to see that generally the excess of the electro-inductive permeability above unity will be much greater than three times the sum of the volumes of the electric atoms per unit volume of space, which we found in § 24 for the electro-inductive permeability of an assemblage of single atoms, sparse enough to produce no disturbance by mutual actions. Also without much calculation, it is easy to see that now the induced electric moment will not be in simple proportion to F, the intensity of the electric field, as it was rigourously for a single atom through the whole range up to the disruptional value of F; but will tend to increase more than in simple proportion to the value of F; though for small practical values of F the law of simple proportion is still very nearly fulfilled.

§ 29. Raise the temperature now to anything under that at which the solid would melt. This sets the electrions to performing wildly irregular vibrations and rotations, so that some of them will occasionally be shot out of their atoms. Each electrion thus shot out will quickly either fall back into the atom from which it has been ejected, or will find its way into another atom. If the body be in an electric field F, a considerable proportion of the electrions which are shot out will find their way into other atoms in the direction in which they are pulled by F; that is to say, the body which was an infinitely perfect insulator at zero absolute temperature has now some degree of electric conductivity, which is greater the higher the temperature. There can be no doubt that this is a matter-of-fact explanation of the electric conductivity, which so nearly perfect an insulator as the flint glass of my quadrant electrometer at atmospheric temperatures shows, when heated to far below its melting point (according to Prof. T. Gray, [1]) $\cdot 98.10^{-24}$ at 60° Cent.; $4\cdot 9.10^{-24}$ at 100°; 8300.10^{-24} at 200° Cent); and of the enormous increase of electric conductivity of rare earths at rising temperatures above 800° C., so admirably taken advantage of by Professor Nernst in his now celebrated electric lamp.

§ 30. If the hypotheses suggested in the present communication are true, the electric conductivity of metals must be explained in the same way as that of glass, gutta-percha, vulcanite, Nernst filament, etc.,

[1]) *Proc. Roy. Soc.* Jan. 12. 1882.

with only this difference, that the metallic atom must be so crowded with electrions that some of them are always being spilt out of each atom by the intermolecular and electrionic thermal motions, not only at ordinary atmospheric temperatures, and higher, but even at temperatures of less than 16° Centigrade above the absolute zero of temperature. I say 16° because in DEWAR's Bakerian Lecture to the Royal Society of London, June, 13, 1901, „*The Nadir of Temperature*", we find that platinum, gold, silver, copper and iron have exceedingly high electric conductivity at the temperature of liquid hydrogen boiling under 30 mms. of mercury, which must be something between 20°5, the boiling point of hydrogen at 760 mms. pressure, and 16°, the temperature of melting solid hydrogen, both determined by DEWAR with his helium thermometer. There is no difficulty in believing that the electrions in each of the metallic atoms are so numerous that though they rest in stable equilibrium within the atoms, closely packed to constitute the solid metal at 0° absolute, and may move about within the atom with their wildly irregular thermal motions at 1° of absolute temperature, they may between 1° and 2° begin to spill from atom to atom. Thus, like glass or a NERNST filament below 300° absolute, a metal may be an almost perfect insulator of electricity below 1° absolute: may, like glass at 333° absolute, show very notable conductivity at 2° absolute: and, like glass at 473° absolute as compared with glass at 333° absolute, may show 8000 times as much electric conductivity at 2°·8 as at 2°. And, like the NERNST filament at 1800° or 2000° absolute, our hypothetical metal may at 6° absolute show high conductivity, comparable with that of lead or copper at ordinary temperatures. The electric conductivity in the NERNST filament goes on increasing as the temperature rises till the filament melts or evaporates. Nevertheless it is quite conceivable that in our hypothetical metal with rising temperature from 2° to 16° absolute the electric conductivity may come to a maximum and decrease with further rise of temperature up to and beyond ordinary atmospheric temperatures. In fact, while some extent of thermal motions is necessary for electric conductivity, too much of these motions must mar the freedom with which an electrion can thread its way through the crowd of atoms to perform the function of electric conduction. It seems certain that this is the matter-of-fact explanation of the diminution of electric conductivity in metals with rise of temperature.

§ 31. Regretting much not to be able (for want of time) to include estimates of absolute magnitudes in the present communication, I end it with applications of our hypothesis to the pyro-electricity and piezo-electricity of crystals. A crystal is a homogeneous assemblage of bodies. Conversely, a homogeneous assemblage of bodies is not a crystal if the distance between centres of nearest neighbours is a centimetre or more; it is a crystal if the distance between nearest neighbours is 10^{-8} of a cm. or less. Pyro-electricity and piezo-electricity are developments of vitreous and resinous electric forces such as would result from vitreous and resinous electrification on different parts of the surface of a crystal, produced respectively by change of temperature and by stress due to balancing forces applied to the surfaces.

§ 32. To see how such properties can or must exist in crystals composed of our hypothetical atoms with electrions, consider first merely a

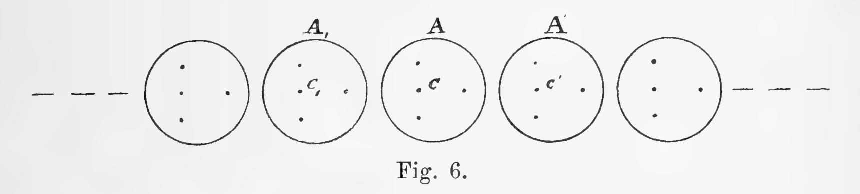


Fig. 6.

row of equal tetraelectrionic atoms in a straight line, each having its quantum of four electrions within it. Fig. 6 shows a configuration of stable equilibrium of the electrions not, however, truly to scale. The sets of three dots indicate trios of electrions at the corners of equilateral triangles, the middle dot in each row being alternately on the far side and the near side of the plane of the paper, which contains the centres of the atoms and the remaining electrion of each four. Let C_1, C, C', be the centres of the atom A_1, A, A'. An easy calculation shows that the quartet of electrions within A, regarded for the moment as a group of four material points rigidly connected, is attracted to the left with a less force by A_1 than to the right by A' (in making the calculation remember that A_1 attracts all the electrions within A as if it were a quantity e of vitreous electricity collected at C_1, and similarly in respect to A'). There are corresponding smaller differences between the opposite attractions of the more and more remote atoms on the two sides of A. Let δ denote the excess of the sum of the rightwards of these attractions

above the leftwards. The geometrical centre of the electrions within A is displaced rightwards to a distance, l, from C equal to $\frac{\alpha^3 \delta}{16 e^2}$.

§ 33. Imagine now a crystal or a solid of any shape built up of parallel rows of atoms such as those of § 32. The amount of the displacing force on each quartet of electrions will be somewhat altered by mutual action between the rows, but the general character of the result will be the same; and we see that throughout the solid, except in a thin superficial layer of perhaps five or ten atoms deep, the whole interior is in a state of homogeneous electric polarization, of which the electric moment per unit of volume is $4\,e\,N\,l$; where N is the number of atoms per unit volume, and l is the displacement of the geometrical centre of each quartet from the centre of its atom. This is the interior molecular condition of a di-polar pyro-electric crystal, which I described in 1860 [1]) as probably accounting for their known pyro-electric quality, and as in accordance with the free electro-polarities of fractured surfaces of tourmaline discovered by CANTON [2]). If a crystal, which we may imagine as given with the electrions wholly undisturbed from their positions according to § 32, is dipped in water and then allowed to dry, electrions would by this process be removed from one part of its surface and distributed over the remainder so as to wholly annul its external manifestation of electric quality. If now either by change of temperature or by mechanical stress the distances between the atoms are altered, the interior electro-polarization becomes necessarily altered; and the masking superficial electrification got by the dipping in water and drying will now not exactly annul the electrostatic force in the air

---

[1]) *Collected Mathematical and Physical Papers*", vol. 1. p. 315.

[2]) WIEDEMANN („*Die Lehre von der Elektricität*", Second Edition 1894 vol. 2. § 378) mentions an experiment without fully describing it by which a null result, seemingly at variance with CANTON's experimental discovery and condemnatory of my suggested theory, was found. Interesting experiments might be made by pressing together and reseparating fractured surfaces of tourmaline, or by pressing and rubbing polished surfaces together and separating them. It would be very difficult to get trustworthy results by breakages, because it would be almost impossible to avoid irregular electrifications by the appliances used for making the breakage. The mode of electric measurement followed in the experiment referred to by WIEDEMANN is not described.

around the solid. If at the altered temperature or under the supposed stress the solid is again dipped in water and dried, the external electric force will be again annulled. Thus is explained the pyro-electricity of tournaline discovered by Aepinus.

§ 34. But a merely di-polar electric crystal with its single axis presents to us only a small, and the very simplest, part of the whole subject of electro-crystallography. In boracite, a crystal of the cubic class, Haüy found in the four diagonals of the cube, or the perpendiculars to the four faces of the regular octahedron, four di-polar axes: the crystal on being irregularly heated or cooled showed as it were opposite electricities on the surfaces in the neighbourhood of opposite pairs of corners of the cube, or around the centres of the opposite pairs of triangular faces of the octahedron. His discoveries allow us to conclude that in general the electric aeolotropy of crystals is octopolar with four axes, not merely dipolar as in the old-known electricity of the tourmaline. The intensities of the electric virtue are generally different for the four axes, and the directions of the axes are in general unsymmetrically oriented for crystals of the unsymmetrical classes. For crystals of the optically uniaxal class, one of the electro-polar axes must generally coincide with the optic axis, and the other three may be perpendicular to it. The intensities of the electro-polar virtue are essentially equal for these three axes: it may be null for each of them: it may be null or of any value for the so-called optic axis. Haüy found geometrical differences in respect to crystalline facets at the two ends of a tourmaline; and between the opposite corners of cubes, as leucite, which possess electro-polarity. There are no such differences between the two ends of a quartz crystal (hexagonal prism with hexagonal pyramids at the two ends) but there are structural differences (visible or invisible) between the opposite edges of the hexagonal prism. The electro-polar virtue is null for the axis of the prism, and is proved to exist between the opposite edges by the beautiful piezo-electric discovery of the brothers Curie, according to which a thin flat bar, cut with its faces and its length perpendicular to two parallel faces of the hexagonal prism and its breadth parallel to the edges of the prism, shows opposite electricities on its two faces, when stretched by forces pulling its ends. This proves the three electropolar axes to bisect the 120° angles between the consecutive plane faces of the prism.

§ 35. For the present let us think only of the octopolar electric aeolotropy discovered by Haüy in the cubic class of crystals. The quartet of electrions at the four corners of a tetrahedron presents itself readily as possessing intrinsically the symmetrical octo-polar quality which is realized in the natural crystal. If we imagine an assemblage of atoms in simple cubic order each containing an equilateral quartet of electrions, all similarly oriented with their four faces perpendicular to the four diagonals of each structural cube, we have exactly the required aeolotropy; but the equilibrium of the electrions all similarly oriented would probably be unstable; and we must look to a less simple assemblage in order to have stability with similar orientation of all the electrionic quartets.

§ 36. This, I believe, we have in the doubled equilateral homogeneous assemblage of points described in § 69 of my paper on „*Molecular Constitution of Matter*" republished from the *Transactions of the Royal Society of Edinburgh* for 1889 in volume III of my „*Collected Mathematical and Physical Papers*" (p. 426); which may be described as follows for an assemblage of equal and similar globes. Beginning with an equilateral homogeneous assemblage of points, A, make another similar assemblage of points, B, by placing a B in the centre of each of the similarly oriented quartets of the assemblage of A's. It will be found that every A is at the centre of an *oppositely* oriented quartet of the B's. To understand this, let $A_1\ A_2\ A_3\ A_4$ be an equilateral quartet of the A's; and imagine $A_2\ A_3\ A_4$ placed on a horizontal glass plate [1]) with A_1 above it. Let B_1 be at the centre of $A_1\ A_2\ A_3\ A_4$ and let $B_1\ B_2\ B_3\ B_4$ be a quartet of the B's similarly oriented to $A_1\ A_2\ A_3\ A_4$. We see that $B_2\ B_3\ B_4$ lie below the glass plate, and that the quartet $B_1\ B_2\ B_3\ B_4$ has none of the A's at its centre. But the vertically opposite quartet $B_1\ B'_2\ B'_3\ B'_4$ contains A_1 within it; and it is oppositely oriented to the quartet $A_1\ A_2\ A_3\ A_4$. Thus we see that, while the half of all the quartets of A's which are oriented oppositely to $A_1\ A_2\ A_3\ A_4$ are void of B's, the half of the quartets of B's oppositely oriented to $A_1\ A_2\ A_3\ A_4$ have each an A within it, while the other half of the quartets of the B's are all void of A's.

[1]) Parallel glass plates are useful auxiliaries for graphic construction and illustrative models in the molecular theory of crystals.

§ 37. Now let all the A's and all the B's be centres of equal and similar spherical atoms, each containing a quartet of electrions. The electrions will be in stable equilibrium under the influence of their own mutual repulsions, and the attractions of the atoms, if they are placed as equilateral quartets of proper magnitude, concentric with the atoms, and oriented all as any one quartet of the A's or B's. To see that this is true, confine attention first to the five atoms A_1 A_2 A_3 A_4 B_1. If the electrions within A_1 A_2 A_3 A_4 are all held similarly oriented to the quartet of the centres of these atoms, the quartet of electrions within B_1 must obviously be similarly oriented to the other quartets of electrions. If again, these be held oriented oppositely to the quartet of the atoms, the stable configuration of the electrions within B_1, will still be similar to the orientation of the quartets within A_1 A_2 A_3 A_4, though opposite to the orientation of the centres of these atoms. If, when the quartets of electrions are all thus similarly oriented either way, the quartet within B_1 is turned to reverse orientation, this will cause all the others to turn and settle in stable equilibrium according to this reversed orientation. Applying the same consideration to every atom of the assemblage and its four nearest neighbours, we have proof of the proposition asserted at the commencement of the present section. It is most interesting to remark that if, in a vast homogeneous assemblage of the kind with which we are dealing, the orientation of any one of the quartets of electrions be reversed and held reversed, all the others will follow and settle in stable equilibrium in the reversed orientation.

§ 38. This double homogeneous assemblage of tetra-electrionic atoms seems to be absolutely the simplest[1]) molecular structure in which Haüy's octo-polar electric quality can exist. To see that it has octo-polar electric quality, consider an octahedron built up according to it. The faces of this octahedron, taken in proper order, will have, next to them, alternately points and triangular faces of the electrionic quartets within the atoms. This itself is the kind of electric aeolotropy which constitutes octo-polar quality. Time prevents entering fully at present on any dynamical investigation of static or kinetic results.

§ 39. [Added Oct. 23.] Since what precedes was written, I have seen the explanation of a difficulty which had prevented me from finding

[1]) Not the simplest. See § 40 below.

what was wanted for octo-polar electric aeolotropy in a homogeneous assemblage of single atoms. I now find (§ 40 below) that quartets of electrions wild rest stably in equilibrium, under the influence of the mutual repulsion between electrion and electrion and attraction between atom and electrion, in an equilateral homogeneous assemblage in the configuration indicated in fig. 7. The quartets of electrions are supposed to have their edges parallel to the six lines of symmetry of the assemblage. The plane of the paper is supposed to be that of the centres of the seven atoms. The central point in each circle represents a simple electrion which is at distance r, according to the notation of § 20 above, from the plane of the paper on the near side; and therefore the other three at the corners of an equilateral triangle at distance $\frac{1}{3}r$ on the far side to make the electric centre of gravity of the quartet coincide with the centre of its atom. The radius of circle on which these three lie is $\frac{2\sqrt{2}}{3}r$ or $\cdot 94\,r$. The diagram is drawn correctly to scale according to the value $\cdot 612\,\alpha$ given for r in the table of § 20, on the supposition that the circles shown in the diagram represent the electric spheres of the atoms in contact.

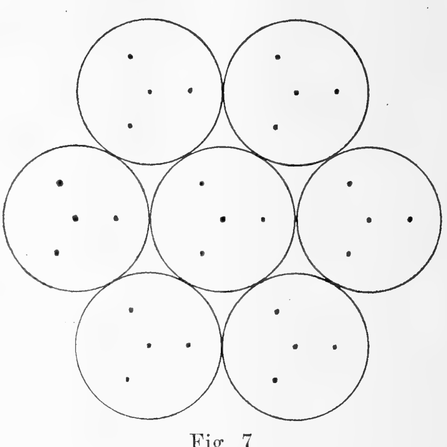


Fig. 7.

§ 40. Imagine now the electrions of each quartet to be rigidly connected with one another and given freedom only to rotate about an axis perpendicular to the plane of the paper. To all of them apply torques; turning the central quartet of the diagram slowly and keeping all the others at rest. It is clear that the first 60° of turning brings the central quartet to a position of unstable equilibrium, and 60° more to a position of stable equilibrium corresponding to the first position, which we now see was stable when the others are all held fixed. We are now judging simply from the mutual actions between our central quartet

and the six shown around it in the diagram; but it may be easily proved that our judgment is not vitiated by the mutual action between the central quartet and all around it, including the six in the diagram. Similarly we see that any one quartet of the assemblage, free to turn round an axis perpendicular to the plane of the paper while all the others are fixed, is in stable equilibrium when oriented as are those shown in the diagram. And similarly again we see the same conclusion in respect to three other diagrams in the three other planes parallel to the faces of the tetrahedrons or corresponding octahedrons of the assemblage. Hence we conclude that if the axial constraints are all removed, and the quartets left perfectly free, every one of them rests in stable equilibrium when oriented either as one set or as the other set of equilateral tetrahedronal quartets of the assemblage. It is interesting to remark that if, after we turned the central quartet through 60°, we had held it in that position and left all the others free to rotate, rotational vibrations would have spread out among them from the centre; and, after losing in waves spreading through ether outside the assemblage the energy which we gave them by our torque acting on the central quartet, they would come to stable equilibrium with every one of them turned 60° in one direction or the other from its primitive position, and oriented as the central quartet in the position in which we held it.

§ 41. We have thus found that an equilateral homogeneous assemblage of atoms each having four electrions within it, arranges these electrions in equilateral quartets all oriented in one or other of two ways. The assemblage of atoms and electrions thus produced is essentially octo-polar. Of the two elementary structural tetrahedrons, of the two orientations, one will have every one of its electrionic quartets pointing towards, the other from, its faces. The elementary structural octahedron has four of its faces pointed towards, and four pointed from, by its electrionic quartets. This is essentially a dynamically octo-polar [1])

[1]) The octo-polar *pyro-electricity*, which is supposed to have been proved by Haüy's experiment, must have been due to something aeolotropic in the heating. Uniform heating throughout a regular cube or octahedron could not give opposite electric manifestations in the four pairs of alternate corners of the cube. or alternate faces of the octahedron. Nevertheless the irregular finding of electric octo-polarity by Haüy is a splendid discovery; of which we only now know the true and full significance, through the experimental and mathematical labours of the brothers Curie, of Friedel, and of Voigt.

assemblage; and it supplies us with a perfect explanation of the piezo-electric quality to be inferred from the brothers CURIE's experimental discovery, and VOIGT's mathematical theory.

§ 42. Look at the diagram in §39; and remember that it indicates a vast homogeneous assemblage consisting of a vast number of parallel plane layers of atoms on each side of the plane of the paper, in which seven atoms are shown. The quartets of electrions were described as all similarly oriented, and each of them equilateral, and having its geometrical centre at the centre of its atom; conditions all necessary for equilibrium.

§ 43. Let now the assemblage of atoms be homogeneously stretched from the plane on both sides to any extent, small or great, without any component motions of the centres of the atoms parallel to the planes of the layers. First let the stretch be very great; great enough to leave undisturbed by the other layers the layer for which the centres of atoms are, and the geometrical centres of the quartets were, in the plane of the paper. The geometrical centres of the quartets are not now in the plane of the paper. The single electrions on the near side seen in the diagram over the centres of the circles are drawn towards the plane of the paper; the equilateral triangles on the far side are also drawn nearer; to the paper and the equilateral triangles are enlarged in each atom by the attractions of the surrounding atoms. The contrary inward movements of the single atoms on one side of the plane, and of the triplets on the other side, cannot in general be in the proportion of three to one. Hence the geometrical centres of gravity of the quartets are now displaced perpendicularly to the plane of the paper to far side or near side; I cannot tell which without calculation. The calculation is easy but essentially requires much labour; involving as it does the determination of three unknowns, the length of each side of the equilateral triangle seen in the diagram, the distance of each of its corners from the electrion on the near side of the paper, and the displacement of the geometrical centre of gravity of the four to one side or other of the plane. Each one of the three equations involves summations of infinte convergent series, expressing force components due to all the atoms surrounding any chosen one in the plane. A method of approximation on the same general plan as that of the footnote to § 9 above would give a practicable method of calculation.

§ 44. Return to § 42; and consider the diagram as representing a crystal in its natural unstressed condition, consisting of a vast train of assemblages of atoms with centres in the plane of the paper, and in parallel planes on each side of it. We now see that the forces experienced by the electrions of one quartet from all the surrounding atoms in the plane of the paper would, if uncompensated, displace the geometrical centre of gravity of the quartet to one side or other of the plane of the paper, and we infer that the forces experienced from all the atoms on the two sides of this plane give this compensation to keep the centre of gravity of the quartet in the plane. Stretch now the assemblage to any degree equally in all directions. The quartets remain equilateral with their centres of gravity in the plane of the paper and parallel planes. Lastly stretch it farther equally in all directions parallel to the plane of the paper, with no component motion perpendicular to this plane. This last stretching diminishes the influence of all the atoms whose centres are in the plane of the paper tending to displace the centres of gravity of their electrions in one direction from this plane; and therefore leaves all the atoms out of this plane to predominate, and to cause a definite calculable displacement of the centres of gravity of all the quartets in the contrary direction to the former.

§ 45. To realize the operations of § 44, cut a thin hexagonal plate from the middle between two opposite corners of a cubic crystal, or parallel faces of an octahedron. Fix clamps to the six edges of this plate, and apply forces pulling their pairs equally in contrary directions. The whole material of the plate becomes electro-polar with electric moment per unit bulk equal to $4\, Nex$; of which the measurable result is uniform electrostatical potentials [1]) in vacuous ether close to the two sides of the plate, differing by $4\, \pi .\, 4\, Next$; where t denotes the thickness of the plate, x the calculated displacenent of the centre of gravity of each quartet from the centres of the atoms parallel to the two faces of the plate, e the electric mass of an electrion, and N the number of atoms per cubic centimetre of the substance. This crystal of the cubic class is, in Voigt's mathematical theory, the analogue to the electric effect discovered in quartz by the brothers Curie, and measured by aid of thin metal foils attached to the two faces of the plate and metallically connected to the two principal electrodes of an electrometer.

---

[1]) See my *Electrostatics and Magnetism.* § 512 cor. 3.

ZUR KOSMOGONIE

VON

SVANTE ARRHENIUS.

Eine Frage, welche immer wieder auftaucht, ist diejenige: Wo bleibt alle die Wärme, welche die Sonne ausstrahlt, und welche von den Planeten nicht aufgefangen wird? Gehen die $3{,}8.10^{33}$ Grammkalorien, welche die Sonne jährlich verschwendet im unendlichen Universum verloren bis auf den 230 000 000: ten Teil, welche den Planeten des Sonnensystemes zugewendet wird, und wovon die Erde etwa den zehnten Teil erhält?

Die gewöhnliche Ansicht ist wohl diejenige, welche in der „Populären Astronomie" von Newcomb ausgedrückt ist, dass die Sonnenwärme im unendlichen Universum verloren geht und dass deshalb die Sonne und in ähnlicher Weise alle Himmelskörper den absoluten Nullpunkt sich annähern. Diese Ansicht steht in nächstem Zusammenhang mit der Annahme, dass die Welt begrenzt sei, oder richtiger, dass nur ein unbedeutender Bruchteil des Himmelsgewölbes (in Winkelmaass) von Himmelskörpern, dunklen oder hellen, eingenommen ist. Diese Meinung wird aber immer mehr verlassen, da sie voraussetzt, dass das Sonnensystem einen bevorzugten Platz, so zu sagen das Centrum, im Universum einnimmt. Diese Voraussetzung steht in so offenbaren Widerspruch mit dem Geist der jetzt herrschenden Begriffe, dass sie kaum annehmbar erscheint. Auch gewinnt die Ansicht immer mehr Boden, welche verlangt, dass im Weltraum verteilte dunkle Körper die Strahlung der entfernteren Sterne abschwächt und der entferntesten uns vollkommen unsichtbar macht. Diese Anschauung gewinnt sehr an Wahrscheinlichkeit durch die Maxwell'sche Theorie der abstossenden Wirkung des Lichtes; diese verlangt geradezu, wie ich im ersten Band der „Physikalischen Zeitschrift" darzulegen versucht habe, dass Staubteilchen fortwährend von

der Sonne und ähnlichen Sternen abgestossen werden und den Himmelsraum mit grosser Geschwindigkeit durchmessen, bis sie von Himmelskörpern, hauptsächlich Nebeln, eingefangen werden.

Eine andere Schwierigkeit haftet auch der gewöhnlichen kosmogonischen Anschauung an. Nach derselben strebt das Weltsystem einem Gleichgewichtszustande hinzu, in welchem zufolge der Strahlung, die Temperaturunterschiede ausgeglichen werden; hätte nun die Welt, wie man wohl allgemein annimmt, unendlich lange Zeit bestanden, so müsste dieser Gleichgewichtszustand schon erreicht sein. Da dies nicht der Fall ist, so wird man konsequent, wie auch mehrmals hervorgehoben ist, dazu geführt, anzunehmen, dass die Welt einen Anfang gehabt hat, was auch den jetzigen Ansichten widerstrebt.

Die Staubteilchen, welche in dem Weltraum sich geradlinig von den Sonnen entfernen, absorbieren ihre Wärme und strahlen dieselbe als dunkle Wärme wiederum aus. Sie verhindern auf diese Weise, wie schon Struve hervorhob, dass das ganze Himmelsgewölbe wie eine leuchtende Scheibe erscheint. Die einzigen Staubteilchen welche ihre absorbierte Wärme nicht wieder durch Strahlung sondern, wenigstens zum grossen Teil, durch Energieabgabe an die Umgebung verlieren, sind diejenigen, welche von den Nebeln eingefangen sind. Auf diese Weise werden die Nebeln die grossen Aufspeicherungsplätze der Wärmestrahlung der Sterne. Man könnte nun meinen, dass dadurch die Temperatur der Nebel, welche als sehr niedrig anerkannt wird, steigen müsste — dass sie trotzdem Licht ausstrahlen, beruht auf den elektrischen Entladungen von den einstürzenden elektrisch geladenen Staubpartikelchen, wie ich in der angeführten Abhandlung plausibel gemacht habe. Dass die Temperatur der Nebel durch Wärmeaufnahme nicht steigt, geht aus folgender einfachen von Newcomb ausgeführter Umschreibung einer von Lane stammenden Ueberlegung hervor.

Es seien die Moleküle einer Gasmasse der gegenseitigen Anziehung unterworfen. Sie habe der Einfachkeit halber Kugelform. Diese Gasmasse möge sich auf ein Achtel ihres ursprünglichen Volumens zusammenziehen. Eine senkrecht gegen den Radius gelegte Oberfläche von 1 cm^2 Grösse zieht dabei auf 0,25 cm^2 zusammen. Dieselbe wird von der Schwere der über ihr liegenden Gasmassen in beiden Fällen gedrückt. Nach der Zusammenziehung ist die Schwere nach dem Newton'schen Gravitationsgesetz vier mal grösser als vorhin. Folglich ist der Druck pro cm^2 im Verhältniss $1 : 4.4 = 1 : 16$ gestiegen. Damit die unterlie-

gende Gasmasse, welche im Verhältniss 1 : 8 zusammengedrückt ist, diesen Druck aushält muss ihre absolute Temperatur auf das Doppelte der Anfangstemperatur steigen. Dabei werden die Gas-Gesetze als gültig angenommen. Wenn durch die Zusammenpressung die Temperatur höher steigt, so strahlt die Gasmasse die überflüssige Wärme aus. Für diesen Fall (adiabatische Ausdehnung) gilt die Gleichung:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}}$$

worin T_1 und T_2 bzw. p_1 und p_2 die absoluten Temperaturen und Drucke vor und nach der Kompression bedeuten, und $\varkappa$ das Verhältniss der specifischen Wärme bei konstantem Volumen und konstantem Druck angiebt. Falls $\frac{\varkappa-1}{\varkappa} > 0{,}25$, steigt die Temperatur auf mehr als das Doppelte, während der Druck im Verhältniss 1 : 16 wächst. Dies trifft ein, falls $\varkappa > 1{,}333$. Für die gewöhnlichen zweiatomigen Gase, wie Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff and Kohlenoxyd, sowie für die einatomigen Gase, wie Helium und die Metallgase, ist diese Bedingung erfüllt, indem für die erste Gruppe $\varkappa = 1{,}41$, für die zweite $\varkappa = 1{,}67$ ist. Falls also eine Gasmasse aus diesen Gasen zusammengesetzt ist, so zieht sie sich unter Wärmeabgabe und Temperatursteigerung zusammen. Dies gilt offenbar für die Nebel, denn, so viel wir wissen, bestehen sie, wie andere Himmelskörper, hauptsächlich aus Wasserstoff, Helium und Metallgasen, wozu vielleicht noch Stickstoff kommt.

Eine andere Bedingung ist, dass die Gasgesetze für die betreffende Gasmasse zutreffen. Sobald nämlich der Druck, bei einer Volumabnahme im Verhältniss 1 : 8, auf den sechszehnfachen Betrag oder mehr wächst, so muss die Temperatursteigerung bei der Zusammenziehung aufhören und in eine Temperatursenkung übergehen. Dies trifft ein, wenn das Produkt von Druck und Volumen (pv) nach der vierten Wurzel von p oder schneller zunimmt. Für gewöhnliche Gase, die weit von ihrem kritischen Punkt entfernt sind, wie Wasserstoff und Stickstoff, trifft dies nach AMAGATS Ziffern bei Dichten zu, welche bei 17,1° C. Drucken von mehr als etwa 300 bzw. 250 Atmosphären entsprechen. Da die Dichte der Sonne diese Werte vielfach übersteigt, so kühlt sie sich bei der stetigen Zusammenziehung seit sehr langer Zeit ab.

Die Nebel besitzen jedenfalls eine viel geringere Dichte als die oben berechnete Grenzdichte. Wenn demnach ein Gasnebel Wärme nach aussen verliert, zieht er sich unter starker Temperatursteigerung zusammen. Umgekehrt, wenn einem Nebel von Aussen Wärme zugeführt wird, dehnt er sich unter starker Temperaturabnahme aus. Die Wärmestrahlung von den Sonnen bewirkt also eine stete Abkühlung und Ausdehnung der Nebel. Bei dieser Ausdehnung wird etwas Energie zufolge der Entfernung der einander anziehenden Massen aufgespeichert — wegen der geringen Anziehungskräfte ist dieser Prozess von äusserst geringer Bedeutung. Nebenbei können auch weiter unten zu besprechende chemische Prozesse unter starker Wärmeaufspeicherung vor sich gehen.

In den Nebeln wird infolgedessen alle die van den Sonnen durch Strahlung verlorene Energie aufgesammelt. Trotzdem kühlen sie sich stetig ab. Dies würde nun anhalten, bis die Nebel sich so weit ausgedehnt hätten, dass sie den ganzen Himmelsraum erfüllten. Daran werden sie aber durch das Hineinstürzen von festen Körpern, wie Staubteilchen, Kometen und Meteoriten verhindert. Diese festen Körper dienen bei der niedrigen Temperatur als Anziehungscentren, welche teils gegeneinander gravitieren und wegen der Reibung des umgebenden Mediums zuletzt zusammenstürzen, teils, wenn sie auf diese Weise gross genug geworden sind, die umgebenden Gasmassen auf sich kondensieren womit auch eine Kondensation der aufgespeicherten Energie folgt.

Nach diesem Prozess entstehen allmählich aus den Gasnebeln neue Sonnen, welche die Strahlungsenergie der alten erlöschenden Sonnen in sich aufgenommen haben. Infolge der Strahlung dieser letzteren überziehen sie sich zuletzt mit festen Krusten. Danach sind sie als grosse Energiespeicher anzusehen, die so gut wie keine Energie verlieren. In diesem Zustand befindet sich die Erde, welche etwa ein Milliardstel so wenig Wärme zufolge der Wärmeleitung aus dem heissen Erdinneren pro cm^2 und Minute verliert, wie die Sonne zufolge ihrer Strahlung. Sobald also die Sonne mit einer solchen Kruste wie die Erde jetzt versehen ist, kann man ihren Energieinhalt als während unmessbaren Zeiten unveränderlich ansehen.

Dieser Energieinhalt ist trotzdem nicht unbedeutend. Zufolge der hohen Temperatur des Sonneninneren, welche zu etwa vier Millionen Grad zu schätzen ist, bestehen darin nur Verbindungen welche einen ausserordentlich hohen Energievorrat enthalten, denn nur solche Körper sind bei sehr hohen Temperaturen stabil. Zufolge des hohen Druckes,

etwa 10^{10} Atmosphären, entsprechen diese Verbindungen auch einem sehr geringen Volumen. Wenn man demnach diese Körper plötzlich unter geringeren Druck bringen würde, so würden sie zu gewaltigen Explosionserscheinungen Anlass geben, indem sie unter enormer Wärmeentwicklung ihr Volumen ausserordentlich stark vergrössern würden. Es sind diese energiereichen Verbindungen, welche bei der allmählichen Abkühlung der Sonne die Wärmeverlusten nach Aussen in einer viel effektiveren Weise ersetzen, als die Zusammenziehung der Sonne, welche die jetzige Wärmespendung der Sonne in kaum fünfzehn Millionen Jahren vor unsrer Zeit hätte aufrecht halten können, während die Geologen zur Erklärung der Entwickelung seit der silurischen Zeit etwa 100 Millionen Jahre verlangen.

Die Sonnen durchleben demnach drei Epochen. In der ersten Zeit, wenn sie sich aus den Nebularzustand kondensieren, ziehen sie sich zusammen und erhöhen dabei ihre Temperatur; dann kommt eine Epoche, während welcher sie sich unter Abkühlung zusammenziehen, was dem jetzigen Zustand der Sonne entspricht, und zuletzt kommt ein Ruhezustand, nachdem sie sich mit einer festen Kruste bedeckt haben. In den ersten beiden Abschnitten verlieren sie sehr viel Energie in kurzer Zeit, im letzten ist dieser Verlust beinahe vollkommen aufgehoben. Es ist daher natürlich anzunehmen, das dieser letzte Abschnitt viel länger dauert, wie die beiden ersten, und dass infolgedessen viel mehr dunkle Himmelskörper im Universum vorkommen als leuchtende.

Eigentlich könnte dieser letzte Zustand so gut wie unendlich lange dauern. Die Sterne haben aber gegen einander Geschwindigkeiten von der Grössenordnung 20 km. pr. Sek. im Mittel, in einigen Fällen übersteigen sie sogar 100 km. Da jeder Stern einen, wenn auch sehr kleinen Raum einnimmt, so muss er nach genügend langer Zeit mit einem anderen Stern zusammenstossen. Diese Zusammenstösse bewirken nach Vogel das Aufleuchten der „neuen" Sterne. Das mehrmalige Aufflammen derselben kann aus wiederholten Zusammenstössen mit mehreren Himmelskörpern, die demselben Sonnensystem angehören (nach demselben Forscher) erklärt werden. Bei einem solchen Zusammenstoss werden plötzlich die im Inneren der erloschenen Sonne befindlichen Verbindungen zu Tage befördert; es entsteht eine gewaltsame Explosion. Die Bestandteile der Explosivkörper werden in den Weltraum hinausgeschleudert, und neue Explosivkörper dringen nach, ungefähr wie bei dem Ausbruch eines Geysirs. Es liegt nichts Unmögliches darin anzunehmen, dass die Explosivgase mit einer Geschwindigkeit von 200 km.

pr. Sek. oder mehr hinausgeschleudert werden — bei den Protuberanzen auf der Sonne, welche ähnlichen Explosionen wohl zuzuschreiben sind, hat man Geschwindigkeiten von mehreren Hundert km. per Sek. beobachtet (842 km. pr. Sek. 30 Sept. 1895). Ebenso wie in den Protuberanzen der Sonne wird in diesen Explosionsgasen Wasserstoff eine hervorragende Rolle spielen wegen der kolossalen Volumzunahme, die mit seinem Ausscheiden aus Verbindungen — vermutlich mit Kohlenstoff im vorliegenden Fall — verknüpft ist. Diese ausgeschleuderten Wasserstoffmassen werden sich rings um den neuen Stern bei seiner Umdrehung verbreiten, von der Erde aus beobachten wir aber nur diejenigen, welche sich in der Gesichtslinie des Sterns befinden als absorbierende Dämpfe. Da diese Wasserstoffmassen eine enorme Geschwindigkeit gegen uns zu besitzen, werden die entsprechenden Absorptionslinien stark gegen Violett hin verschoben sein. Dies ist auch das Characteristische für das Spektrum der neuen Sterne. Andere Elemente, welche nicht in den Explosivstoffen vorkommen, werden sehr wenig an der Bewegung teilnehmen, und ihre Absorptionslinien zeigen deshalb eine mässige Verschiebung. Die leuchtenden Wasserstofflinien, welche von den nächst dem Stern liegenden noch nicht durch die starke Volumzunahme und Strahlung abgekühlten Schichten herrühren, werden alle mögliche Geschwindigkeiten in der Gesichtslinie besitzen von der grossen (negativen) Geschwindigkeit ab, welche den uns zuströmenden Gasen eigentümlich ist, bis zu der Geschwindigkeit Null, welche den senkrecht zur Gesichtslinie ausströmenden Gasen zukommt, und etwas darüber, weil etwas Gas zur von uns abgewandten Seite des Sternes ausströmt und an dessen Rande sichtbar wird. Die lichten Wasserstofflinien sind deshalb nach dem Rot hin etwas verbreitert. Das Licht der gegen uns hinströmenden Wasserstoffmassen wird dagegen von den vor ihnen liegenden absorbierenden kühleren Wasserstoffschichten weggesiebt.

Da der Stoss immer etwas schräg ist, werden die zusammenstössenden Körper und damit die ausströmenden Wasserstoffmassen in Drehung versetzt. Die Winkelgeschwindigkeit dieser Drehung wird nach bekannten Gesetzen um so geringer, je weiter sie sich von dem Stern entfernen. Zugleich vermindert sich auch ihre geradlinige Geschwindigkeit stetig wegen der Anziehung des Sternes. Die Ausströmung erfolgt nun, wegen der Zusammenpressung beim Stoss, hauptsächlich in einer Ebene, welche auf der Verbindungslinie der beiden Sternmittelpunkte senkrecht liegt

und zwar werden zwei Richtungen bevorzugt, nämlich diejenigen die längs dem Durchmesser liegen, welcher parallel der relativen Bewegungsrichtung der beiden Sterne verlauft. So entsteht ein Gebilde das einem Spiralnebel ähnelt, mit zwei von entgegengesetzten Seiten des Centralkörpers ausgehenden Spiralen, die in einer Ebene senkrecht zur Drehungsachse entwickelt sind. Wegen der Drehung erhält sich der neugebildete Wasserstoffnebel spiralförmig. Falls die beiden Himmelskörper bei diesem Prozess vollkommen zerstreut werden, entsteht ein echter Gasnebel, in anderen Fällen bleiben Reste von denselben darin als Centralkörper. Falls solche Centralkörper von Anfang an fehlen, wandern sie in Form von Kometen und dergleichen aus dem Weltall in die Nebel hinein, und man erhält allmählich Sternhaufen, die von Nebeln umgeben sind, in welchen man auch Lichtringen um die Kondensationskerne herum wahrnimmt. Aus diesen Spiralnebeln entwickeln sich dann allmählich die Sonnensysteme. Die Beobachtung, dass neue Sterne vollkommen in Nebel übergehen, ist nicht selten (z. B. Nova Cygni 1876, Nova Aurigae 1892 und Nova Normal 1893).

Bei der Ausbreitung der Explosivstoffe der Sterne findet eine starke Abkühlung statt. Der neugebildete Nebel hat deshalb in seinen äusseren Teilen eine Temperatur, die wenig von dem absoluten Nullpunkt sich unterscheidet. Wäre die Temperatur höher, so würden bei den geringen Anziehungskräften, welche in diesen äussersten Teilen walten, die Gasmolekeln wegen ihrer innewohnenden geradlinigen Bewegungen in den Raum hinauseilen. Da gerade die Molekeln mit den heftigsten Bewegungen sich vorzugsweise entfernen würden, so müsste dadurch eine Abkühlung stattfinden.

Die so austretenden Gase würden sich zuletzt bei ihrer Wanderung durch den Himmelsraum zu stabileren Gebilden gesellen.

Nach dieser Anschauung findet eine stete Wechselwirkung statt. Die Sonnen von heute geben ihre Energie zu den Gasnebeln ab, gehen in den Ruhezustand über und bilden sich zuletzt zu Gasnebeln um. In dieser Form absorbieren sie wiederum die Energie der früheren Nebel, welche sich zu Sonnen um eingewanderte oder von Anfang vorhandene Kondensationscentren zusammengezogen haben. Es fragt sich denn: Wie verhält es sich unter solchen Umständen mit der Entropie, welche stetig zunehmen muss? Die Gasnebel können sich ausdehnen, bis sie eine beliebig niedrige Temperatur erhalten. Da die Wärme von einem Körper von beliebig niedriger Temperatur aufgenommen wird, so kann sie bis

auf einen beliebig kleinen Bruchteil sich in potentielle Energie verwandeln, welche zu Wärme von beliebig hoher Temperatur in ihrer Ordnung umgesetzt werden kann. Wenn die Nebel nur Gelegenheit haben sich beliebig lange auszudehnen kann also das Spiel sich immer wieder erneuern.

Die potentiellen Energien an welchen man dabei in erster Linie denkt, sind 1) die Energie der Lage zufolge der Zunahme des Schwere-Potentials für die verschiedenen Teilen der Gasmasse 2) Chemische Dissociation (Zerfall in kleinere Moleküle) zufolge der gewaltsamen Ausdehnung 3) Photochemische Prozesse.

Was die erste Energiegruppe angeht, so ist die potentielle Energie P eines Partikelchens von der Masse m:

$$P = - km \Sigma \frac{m_1}{r}$$

wo k die Gravitationskonstante und m_1 die Masse eines anderen Partikelchens in der Entfernung r ist. Die Summe ist über alle Partikelchen auszustrecken und um die potentielle Energie der ganzen Masse auszuwerten muss man die P-Werte für die verschiedenen Partikelchen summieren. Wie leicht aus diesen mit steigendem r-Wert asymptotisch sich dem Nullwert nähernden Ausdrücken von P zu ersehen ist, muss bei grossen Entfernungen der Molekeln, wie in den Gasnebeln, die Zunahme dieser Energie durch die Ausdehnung ganz verschwindend gering sein. Dieser Prozess eignet sich also nicht zur Energieaufspeicherung.

Dasselbe gilt für die Dissociation zufolge der Ausdehnung. Wenn K die chemische Gleichgewichtskonstante, W die Wärmeentwickelung pro Formelgewicht und V die entsprechende Volumsveränderung bei diesem Zersetzungsprozesse, der bei der Temperatur T und dem Druck p verläuft bedeuten, so gelten folgende bekannte Gleichungen:

$$\left(\frac{d \log K}{dT}\right)_p = \frac{W}{RT}$$

und:

$$\left(\frac{d \log K}{dp}\right)_T = - \frac{V}{RT}$$

Die Indices p und T unten am Klammer deuten an, dass der Druck

bzw. die Temperatur im betreffenden Fall konstant bleibt. Diese Gleichungen können auch für zweiatomige Gase deren Molekeln in Einzelatome zerfallen so umgeschrieben werden:

$$\left(\frac{d\,log\,K}{d\,log\,T}\right)_p = \frac{W}{RT}$$

$$\left(\frac{d\,log\,K}{d\,log\,p}\right)_T = -\frac{pV}{RT} = -1.$$

Im vorliegenden Fall sinkt die absolute Temperatur auf die Hälfte, wenn der Druck zu den sechszehnten Teil abnimmt. Einer bestimmten Aenderung von $log\,p$ entspricht eine viertel so grosse Aenderung des $log\,T$ oder:

$$d\,log\,p = 4\,d\,log\,T.$$

Man findet aus den obenstehenden Formeln, dass die totale Aenderung des $log\,K$ folgende Form annimmt:

$$\frac{d\,log\,K}{d\,log\,T} = \left(\frac{d\,log\,K}{d\,log\,T}\right)_p + \left(\frac{d\,log\,K}{d\,log\,p}\right)_T \frac{d\,log\,p}{d\,log\,T} = \frac{W}{RT} - 4,$$

wonach sie Null wird falls $W = 4\,RT$. Falls $W > 4\,RT$, so überwiegt die partielle Aenderung zufolge der Temperaturabnahme über diejenige zufolge der Druckabnahme. Bei den bekannten zweiatomigen Gasen, die in Frage kommen könnten, wie Wasserstoff, Stickstoff und so weiter, erreicht der Wert von W ohne Zweifel sehr hohe Ziffern; für Wasserstoff hat E. Wiedemann W zu 126000 cal. geschätzt. Da weiter R 1,99 cal. pr. Grad C. beträgt, so ist es keine Aussicht, dass bei niederen Temperaturen (T) die Druckwirkung die Temperaturwirkung für die gewöhnlichen Gase überwiegen könnte. Dies gilt nun eigentlich für Gase deren Einzel-molekeln in zwei zerfallen. Wenn die Zersetzung nach anderen Proportionen vor sich geht, so erhält man vor R einen anderen Faktor als 4, aber von derselben Grössenordnung. Bei niederen Temperaturen können folglich die Dissociationsprozesse zufolge einer Druck-abnahme ($d\,log\,p$), sobald eine Temperatur-abnahme ($d\,log\,T$) von demselben Vorzeichen und derselben Grössenordnung mit der Druckabnahme verknüpft ist, keine Rolle bei der Aufhäufung der Energie spielen.

Es erübrigt infolge dessen nichts Anderes als die unter der dritten

Rubrik aufgeführten Prozesse zu betrachten. Bekanntlich findet eine ganze Zahl von chemischen Prozessen unter der Einwirkung von Licht auf der Erde statt, welche sonst in umgekehrter Richtung bei der auf der Erde herrschenden Temperatur vor sich gehen müssten. Der wichtigste dieser Prozesse ist die Bildung von Kohlenhydraten und Sauerstoff aus Kohlensäure und Wasser. Ein anderer solcher Prozess ist die Umwandlung von Sauerstoff in Ozon. Bei sehr niederen Temperaturen spielen sich überhaupt keine anderen chemischen Prozesse zu merklichem Betrag ab. Beim absoluten Nullpunkt gilt das Berthelot'sche Princip der grössten Arbeit (falls keine Energie von Aussen zugeführt wird). Schon bei der Temperatur der Erdoberfläche gilt dieses Prinzip in den meisten Fällen, speziell bei solchen Reaktionen, wo grosse Wärmemengen in 's Spiel kommen. Dies trifft offenbar zu, weil diese Temperatur nicht all zu weit vom absoluten Nullpunkt entfernt ist. Dasselbe muss in noch viel höherem Grade für die äusseren Teile der Gasnebel gültig sein. Und wenn gewöhnliche chemische Prozesse da vor sich gehen, müssen sie nach den Gesetzen der Reaktionsgeschwindigkeit ungeheuer langsam verlaufen. Ausserdem speichern die noch ablaufenden Processe keine Wärme auf, sondern umgekehrt. Ebenso wie auf der Erde der hauptsächliche chemische Vorgang, die Bildung von Kohle, auf einem photochemischen Prozess beruht, ebenso sind wahrscheinlich die in dem Aeusseren der Nebel sich abspielenden Prozesse fast ausschliesslich photochemischer Natur. Es ist möglich dass dabei die elektrischen Ladungen der in die Nebel einstürzenden Partikelchen eine Rolle spielen. Die photochemischen Prozesse können, weil sie ohne die Zwischenkunft von Licht erst bei sehr hohen Temperaturen sich vollziehen, zur Aufspeicherung der Energie dienen, wobei die Zunahme der Entropie beinahe gänzlich zurückgehalten werden kann. Man hat bisher die Wirkung dieser Prozesse bei der Behandlung dieser Frage nicht mit in Rechnung gezogen. Sagen wir die absolute Temperatur des strahlenden Körpers sei T_2 (für die Sonne etwa 7000), diejenige, bei welcher erst der fragliche Prozess (reversibel) vor sich geht sei T_1 (z. B. 1200°), und diejenige des Nebels T_0 (etwa 5° abs.). Wenn eine Wärmemenge die von der Temperatur T_2 kommt auf T_1 fällt anstatt auf T_0, so ist die Entropiezunahme im ersten Fall nur ein, gewöhnlich äusserst geringer, Bruchteil (in dem vorliegenden Beispiel etwa 0,35 Procent) derjenigen im zweiten Fall. Eben deshalb kann die zugestrahlte Energie zum überaus grössten Teil sich in photochemische Energie um-

setzen. Die Produkte dieser Reaktionen, welche durch die niedrige Temperatur vor Umsetzung geschützt sind, können nachher ihre Energie bei relativ hoher Temperatur (T_1) abgeben.

Im Inneren des Nebels können viel höhere Temperaturen als in den äusseren Teilen vorkommen. Es ist daher sehr wohl möglich, dass daselbst Zersetzungen durch Ausdehnung vorkommen können, wodurch Energie für die Zukunft aufbewahrt bleibt. Die Strahlung dieser höher temperierten Schichten wird von den aussen liegenden, dieselben Gase enthaltenden, so gut wie gänzlich zurückgehalten.

Zu beachten ist, dass die Strahlung der Nebel unter dem Einfluss elektrischer Entladungen zu den Vorgängen gehört, welche (ohne Mitwirkung der Elektricität) erst bei sehr hoher Temperatur eintreten. Nach den Untersuchungen von Starck nimmt diese Strahlung unter Einfluss von elektrischen Entladungen bei sinkender Temperatur zu.

Damit nun die Entropie der Nebel stetig zunimmt, genügt es, dass ihre Ausdehnungszeit immer länger wird. Es würde demnach das Entropieprincip nur verlangen, dass die Oscillationszeit des geschilderten Vorganges, das heisst die Zeit zwischen zwei Wiederbelebungen derselben Sternmaterie, immer zunehmen müsste. Da die einmal gebildeten Sonnen wohl ihre leuchtende Laufbahn ungefähr gleich schnell wie jetzt durchlaufen werden, indem sie gegen ein Universum strahlen, das sehr wenig über dem absoluten Nullpunkt liegt, und die dunklen Sonnen wohl ungefähr gleich gross wie jetzt und mit denselben relativen Bewegungen ausgerüstet verbleiben werden, so bleibt kaum etwas anderes übrig als anzunehmen, dass der Nebularzustand der Materie ebenso wie ihre darauf folgende Kondensationszeit zu Sonnen allmählig in Länge zunehmen wird. Es werden immer Sonnen und Nebel zugleich existieren, im Mittel wird aber die Menge der Nebelmaterie etwas auf Kosten der Sonnenmaterie anwachsen.

Damit wird auch die Existenzmöglichkeit der organisierten Lebewesen für immer gesichert sein. Diese Möglichkeit beruht darauf, dass in der Nähe der Sonnen Himmelskörper (Planeten) sich befinden, die mit einer festen Oberflächenkruste versehen sind. Von der Sonne empfangen diese Himmelskörper eine Strahlung die viele kurzwelligen Strahlen enthält, welche zur Bildung der organischen Gewebe der Pflanzen durch photochemische Prozesse nötig sind. Zu den kalten Körpern auf dem Himmel strahlt der Planet wiederum die Wärme aus und hält dadurch ein Wärmegleichgewicht aufrecht, ohne das er all-

mählich die Temperatur der Sonne annehmen müsste, wodurch er als Wohnsitz von Lebewesen unmöglich werden würde. Das gleichzeitige Bestehen von Sonnen und von sehr nieder temperierten Himmelskörpern, zwischen denen als Zwischenglied ein mässig temperierter dunkler Körper sich befindet, ist deshalb für Auftreten von organischen Lebewesen eine nötige Bedingung.

Ebenso wie die photochemischen Prozesse die Hauptrolle bei dem Aufbau der Organismen spielen, ebenso sind sie nach aller Wahrscheinlichkeit die wichtigsten Faktoren zur Verhütung des Aussterbens der Himmelskörper, indem sie einen nahezu isentropischen Uebergang der Wärme von einem wärmeren zu einem kälteren Körper ermöglichen.

UEBER DIE REIHENENTWICKELUNG FÜR DIE ZUSTANDSGLEICHUNG DER GASE UND FLÜSSIGKEITEN.

Mittheilung n°. 74 aus dem physikalischen Institut in Leiden.

VON

H. KAMERLINGH ONNES.

---

1. In einer früheren Mittheilung [1]) habe ich die Beobachtungen AMAGAT's über die Zusammendrückbarkeit von Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlensäure unter einer einzigen reducirten Zustandsgleichung in Reihenform zusammengefasst, aus welcher mit Hülfe des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände wiederum individuelle Isothermen von der Form

$$pv = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^4} + \frac{E}{v^6} + \frac{F}{v^8} \ldots\ldots\ldots\ldots \text{(I)}$$

sich ableiten lassen. Die Prüfung der für die oben genannten Substanzen sich ergebenden individuellen Isothermen an den gesammten AMAGAT'schen Beobachtungen zeigte, dass für *B, C, D, E, F* recht befriedigende Werthe erhalten wurden.

Es bildet allerdings diese Untersuchung nur einen ersten Schritt zur Kenntnis der aus dem Gesichtspunkt der VAN DER WAALS'schen Theorien so wichtigen Temperaturfunctionen, welche ich *Virialcoefficienten* genannt habe. Dies sind nl. die Coefficienten $B^{(\infty)}$, $C^{(\infty)}$, u. s. w. in der

---

[1]) KAMERLINGH ONNES. Over de voorstelling van de toestandsvergelijking van gassen en vloeistoffen door reeksen Med. n°. 71 *Zittg. Versl. Kon. Ak. v. Wet.* Amsterdam, Juni 1901. Expression of the equation of state of gases and liquids by means of series. *Communic. fr. the physic. Laboratory at Leiden* n°. 71.

Entwickelung der Isotherme in einer unendlichen Reihe von Potenzen der Dichte

$$pv = A + \frac{B^{(\infty)}}{v} + \frac{C^{(\infty)}}{v^2} + \ldots\ldots \frac{N^{(\infty)}}{v^n} \text{ u. s. w.,} \ldots\ldots \text{(VI)}$$

eine Entwickeling, welche mich beschäftigt hat, als ich das Vorrecht hatte [1]) unter der Leitung meines hochverehrten Lehrers, Herrn J. BOSSCHA, zu arbeiten.

Und nun giebt zwar das aus den Polynomen (I) gefundene B nahezu $B^{(\infty)}$, und das ebensogefundene C annähernd $C^{(\infty)}$, aber die Coefficienten D, E, F sind ganz verschieden von den zu bestimmten Potenzen in der unendlichen Reihe (VI) gehörenden eigentlichen Virialcoefficienten. Der Name Virialrestcoefficient würde die Bedeutung derselben viel besser ausdrücken.

Aber es scheint mir höchst schwierig zunächst weiter vorzuschreiten als bis zur Kenntniss der Polynome (I), und ich werde desshalb auch weiter sowohl die Coefficienten D, E, F, als die B und C, welche zu diesen Polynomen gehören, einfach Virialcoefficienten nennen.

Die reducirten Virialcoefficienten $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{C}$, $\mathfrak{D}$, $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{F}$ in der Entwickelung nach der reducirten Dichte

$$\lambda \mathfrak{p}\mathfrak{v} = \mathfrak{A} + \frac{\mathfrak{B}}{\lambda \mathfrak{v}} + \frac{\mathfrak{C}}{\lambda^2 \mathfrak{v}^2} + \frac{\mathfrak{D}}{\lambda^4 \mathfrak{v}^4} + \frac{\mathfrak{E}}{\lambda^6 \mathfrak{v}^6} + \frac{\mathfrak{F}}{\lambda^8 \mathfrak{v}^8} \ldots\ldots \text{(III)}$$

(wo $\mathfrak{p}$ der reducirte Druck und λ ein durch die kritischen Daten bestimmte Grösse ist), wurden in Mitth. n°. 71 als Functionen der reducirten Temperatur $\mathfrak{t}$ gegeben durch die Polynome

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{B} &= \mathfrak{b}_1 \mathfrak{t} + \mathfrak{b}_2 + \mathfrak{b}_3 \frac{1}{\mathfrak{t}} + \mathfrak{b}_4 \frac{1}{\mathfrak{t}^3} \\
\mathfrak{C} &= \mathfrak{c}_1 \mathfrak{t} + \mathfrak{c}_2 + \mathfrak{c}_3 \frac{1}{\mathfrak{t}} + \mathfrak{c}_4 \frac{1}{\mathfrak{t}_3} \\
\mathfrak{D} &= \mathfrak{d}_1 \mathfrak{t} + \mathfrak{d}_2 + \mathfrak{d}^3 \frac{1}{\mathfrak{e}} + \mathfrak{d}_4 \frac{1}{\mathfrak{t}^3} \\
\mathfrak{E} &= \mathfrak{e}_1 \mathfrak{t} + \mathfrak{e}_2 + \mathfrak{e}_3 \frac{1}{\mathfrak{t}} + \mathfrak{e}_4 \frac{1}{\mathfrak{t}^3} \\
\mathfrak{F} &= \mathfrak{f}_1 \mathfrak{t} + \mathfrak{f}_2 + \mathfrak{f}_3 \frac{1}{\mathfrak{t}} + \mathfrak{f}_4 \frac{1}{\mathfrak{t}^3}
\end{aligned}\right\} \quad \text{(V)}$$

---

[1]) KAMERLINGH ONNES, *Verh. Kon. Ak. v. Wet.* te Amsterdam 1881, *Arch. d. Sc. Neerl.* Tom XXX.

Die Zahl der Glieder in diesen Polynomen ist so zu wählen, dass man nicht nur einen guten Anschluss an sämmtliche vorliegende Beobachtungen erreicht, sondern, dass man auch für die Coefficienten der einzelnen Glieder bestimmte Werthe aus den Beobachtungen ableiten kann. Sie kann also grösser sein, wenn die zu umfassenden Beobachtungen sich über ein grösseres Gebiet von reducirter Temperatur ausdehnen. Die Zahl 4 genügte für das in Mitth. n° 71 bearbeitete Gebiet.

Von den zwei Richtungen, in welche sich die erwähnte Untersuchung weiterführen liess, waren zwei geradezu angewiesen.

Erstens drang sich die Frage auf, ob Dichtigkeitspolynome der gewählten Art auch noch ausserhalb des Gebietes, für welches dieselben gefunden sind, die individuellen Isothermen darstellen können, und ob die aus letzteren berechneten reducirten Virialcoefficienten in dem neuen Gebiet mit den schon vorher gefundenen continuirliche Temperaturfunctionen bilden, die durch Polynome mit derselben oder um eins vermehrten Gliederzahl ausgedrückt werden können.

Zweitens war es von Wichtigkeit zu untersuchen, in wiefern man durch kleine Aenderungen der Coefficienten in der allgemeinen reducirten Zustandsgleichung eine reducirte Zustandsgleichung für eine einzelne Substanz — was bei dem jetzigen Stand der Beobachtungen auch gleich bedeutend ist mit: für ein mehr beschränktes Gebiet der reducirten Temperatur — erhalten kann, welche alle mit dieser Substanz gemachten Beobachtungen, innerhalb der Genauigkeitsgrenzen in rationeller Weise darstellt.

Die Antwort auf beide Fragen ist den nachfolgenden Rechnungen zu entnehmen.

§ 2. Fur die Berechnungen welche zum Zweck haben den gewöhnlichen Flüssigkeitszustand weit unter der kritischen Temperatur, in unsere Zustandsgleichung aufzunehmen, und ins besondere auch die Beobachtungen Amagat's über die Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeiten durch dieselbe vorzustellen, sind die Versuche von Ramsay und Young von grösster Bedeutung. Dieselben überdecken einerseits ein Theil des in Mitth. n° 71 schon bearbeiteten Gebietes, anderseits liefern dieselben die nöthigen Daten um in das obengenannte Gebiet der Amagat'schen Messungen bis zur reducirten Temperatur 0,585 hinunter zu gehen. Entnehmen wir z. B. bei 100° den Beobachtungen Ramsay

und YOUNG's die Werthe von v für $p=3{,}8$ atm. bis $p=58$ atm., denen AMAGAT's jene von $p=50$ atm. bis $p=1000$ atm., so wird man aus diesen ganz so wie in Mitth. n° 71 für Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlensäure geschah, alle Virialcoefficienten für die individuellen Isotherme von Ethyloxyd bei 100° in der Form (I) berechnen können, was aus den Zahlen von AMAGAT allein nicht möglich wäre.

Das Zusammenfügen der in Mitth. n°. 71 bearbeiteten Beobachtungen von AMAGAT über die Zusammendrückbarkeit der Gase mit den jetzt betrachteten desselben Forschers, sowie mit denen von RAMSAY und YOUNG machte einige Umrechnungen nothwendig.

RAMSAY und YOUNG geben das Volumen v_y des Ethyloxyds in cm^3 pro Gramm. AMAGAT dagegen giebt das Volumen v_A ausgedrückt in dem Volumen derselben Gewichtsmenge Ethyloxyd bei 0° und 760 mm., (welches man das Normalvolumen nennen, und v_N mal das theoretische Normalvolumen setzen kann). In Mith. n° 71 sowie in den oben gegebenen Formeln ging ich aus von v, dem Volumen ausgedrückt im theoretischen Normalvolumen. Aus v findet man leicht v_y, indem man das theoretische Normalvolumen bezieht auf das Grammmolecül.

Nennen wir also für die von uns betrachtete Substanz

δ die Dichte in Gramm pro cm^3,

γ den Werth von δ bei 0° und 760 mm.,

M das Moleculargewicht

und Θ das theoretische Normalvolumen eines Grammmolecüls in cm^3,

so ist

$$v = v_A\, v_N \quad \dots\dots\dots\dots (2)$$

$$v_y = \frac{1}{\delta},\ v_y = v_A \frac{1}{\gamma},\ v_N = \frac{M}{\gamma\Theta} \quad \dots\dots\dots\dots (12)$$

Wir setzen nun analog (I) und (siehe Mitth. n° 71),

$$pv_A = A_A + \frac{B_A}{v_A} + \frac{C_A}{{v_A}^2} + \frac{D_A}{{v_A}^4} + \frac{E_A}{{v_A}^6} + \frac{F_A}{{v_A}^8}, \quad \dots\dots (II)$$

$$pv_y = A_y + \frac{B_y}{v_y} + \frac{C_y}{{v_y}^2} + \frac{D_y}{{v_y}^4} + \frac{E_y}{{v_y}^6} + \frac{F_y}{{v_y}^8}, \quad \dots\dots (VII)$$

sodass A_A, B_A, C_A u. s. w. die individuellen Virialcoefficienten sind, wenn das Volumen in dem Normalvolumen ausgedrückt ist, und A_y, B_y, C_y u. s. w. dieselben sind, wenn das Volumen in cm^3 pro Gramm gegeben ist.

Den in Mitth. n° 71. Form. (10) gegebenen Beziehüngen sind dann die folgenden hinzuzufügen:

$$A_y = \frac{A_A}{\gamma},\ B_y = \frac{B_A}{\gamma^2},\ C_y = \frac{C_A}{\gamma^3} \qquad D_y = \frac{D_A}{\gamma^5},\ E_y = \frac{E_A}{\gamma^7},\ F_y = \frac{F_A}{\gamma^9} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (13)$$

$$\mathfrak{A} = \frac{M}{T_k \Theta} A_y,\ \mathfrak{B} = \frac{M^2 p_k}{T_k^2 \Theta^2} B_y,\ \mathfrak{C} = \frac{M^3 p_k^2}{T_k^3 \Theta^3} C_y \qquad V = \frac{M^5 p_k^4}{T_k^5 \Theta^5} D_y,\ \mathfrak{E} = \frac{M^7 p_k^6}{T_k^7 \Theta^7} E_y,\ \mathfrak{F} = \frac{M^9 p_k^9}{T_k^9 \Theta^9} F_y \quad \ldots (14)$$

Den Werth von Θ habe ich entsprechend den für Kohlensäure bis jetzt (Mitth. n° 71) benutzten Zahlen (v_N nach der Formel (4) und den Werth für A_{AO} in zweiter Annäherung), genommen.

	Kohlensäure. (Mitth. n° 71 u. n° 74).
M	44,00
γ	$1{,}9771.10^{-3}$
v_N	$\frac{1}{1{,}00706}$
Θ	22423

Für die Rechnung wurden einerseits die Tab. 29 und 42, in welchen AMAGAT [1]) die graphisch ausgeglichenen Ergebnisse seiner Versuchsreihen niedergelegt hat, anderseits die unmittelbar mitgetheilten Beobachtungszahlen von RAMSAY und YOUNG [2]) benutzt. Von den letzten Forschern sind auch graphisch ausgeglichene Zahlen gegeben, aber es ist erwünscht, wenn immer möglich von den ursprünglichen Beobachtungen auszugehen.

Die Zahlen beziehen sich auf die RAMSAY und YOUNG'sche Einheit. Die AMAGAT'schen Zahlen wurden mit Hülfe von (12) umgerechnet.

---

[1]) *Ann. de Ch. et de Physique* 6e Sér. T. XXXIX. 1893.

[2]) *Phil. Trans.* Vol. 178, 1. p. 57. 1886.

Weiter wurde gesetzt

	Ethyloxyd. (Mitth. n° 74).
M	74,08
γ	0,7362 [1]

Die Schwierigkeiten, welche aus dem Fehlen des instabilen Theiles der Isotherme hervorgehen, sind hier natürlich noch grösser wie diejenigen, welche ich bei der Bearbeitung der Kohlensäure isothermen fand. (siehe Mitth. n° 71 § 3). Wie bei jenen Rechnungen wurde bei den jetzt vorliegenden das MAXWELL'sche Criterium benutzt, um den Dampf- und Flüssigkeitstheil der Isotherme zu verknüpfen. Bei den niedrigen Temperaturen würde man ohne dasselbe nicht zum Ziele gelangen.

Für die Dampfspannungen wurden die RAMSAY und YOUNG'schen Zahlen, welche theilweise beträchtlich von denen REGNAULT's abweichen, gewählt. An einzelnen Flüssigkeitsvolumina von RAMSAY und YOUNG wurde, um den Anschluss an AMAGAT möglich zu machen, eine Correction angebracht.

§ 3. Ich werde nun die bis jetzt erreichten Resultate angeben. Der Anschluss der individuellen Isothermen an die Beobachtungen ist noch nicht soweit erreicht, dass es sich lohnt, ausfürliche Tabellen, wie die in §§ 3 und 4 van Mitth. n° 71, zu geben. Doch haben die Rechnungen schon ergeben dass man auch den gewöhnlichen Flüssigkeitszustand mit Hülfe der Virialcoefficienten B, C, D, E, F, G gut darstellen kann.

In erster Annäherung sind dieselben vorläufig für einige an verschiedenen Stellen des Beobachtungsgebiet für Ethyloxyd gewählten Temperaturen, aus den Beobachtungen berechnet, und sie erlaubten schon einen einigermassen befriedigenden Anschluss an die Beobachtungen zu erreichen.

Bei 0° mit Anschluss an das Flüssigkeit- und Dampfgleichgewicht nach RAMSAY und YOUNG und dem MAXWELL'schen Criterium berech-

[1]) RAMSAY und YOUNG l. c.

nete Virialcoefficienten gaben z. B. die folgenden Abweichungen von pv_A nach den AMAGAT'schen Versuchen bei den Druck p (in Atm.) in Procenten:

$p =$	200	300	400	500	900	1200
Fehler in %	+0,6	+1,8	+1,3	+1,3	+0,4	0,0
$p =$	1300	1700	2100	2400	2700	3100
Fehler in %	—0,1	—0,6	—0,9	—0,9	—0,6	0,0

Aus den sehr vorläufigen Virialcoefficienten der individuellen Isothermen sind die reducirten Virialcoefficienten mit Hülfe von (14) abgeleitet. Die letzteren sind verglichen mit einem viergliedrigen Temperatur polynom V.2., welches annähernd nicht nur an Ethyloxyd sondern auch an Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlensäure angeschlossen wurde.

Temperaturcoefficienten von reducirten Virialcoefficienten. (V.2)

	1	2	3	4
$10^{8}\mathfrak{b}^{(V.2)}$	+ 187,38	— 444,35	— 61,59	— 154,23
$10^{11}\mathfrak{c}^{(V.2)}$	+ 46,83	+ 129,75	— 177,05	+ 231,66
$10^{18}\mathfrak{d}^{(V.2)}$	+ 557,6	—1081,5	+ 654,4	— 510,3
$10^{25}\mathfrak{e}^{(V.2)}$	—1927,7	+6951,0	—5547,5	+1223,3
$10^{32}\mathfrak{f}^{(V.2)}$	+1992,3	—7175,3	+6179,3	—1107,0

In der Tabelle auf Seite 882 und 883 sind die aus den Beobachtungen für Ethyloxyd bestimmten reducirten Virialcoefficienten mit den Abweichungen von den nach V.2 berechneten enthalten. Die angenommenen Werthe sind in Klammern eingeschlossen. Beigefügt wurden einige reducirte Virialcoefficienten aus dem in Mitth. n^0 71 bearbeiteten Gebiet, nach der, den Beobachtungen genügend entsprechenden Formel IV berechnet, sowie die Abweichungen derselben von V. 2.

Bei der Beurtheilung der Abweichungen hat man darauf zu achten, dass dieselben, wenn sie von abwechselndem Zeichen in den auf einander folgenden zu ein und derselben Temperatur gehörenden Virialcoeffi-

cienten sind, auf mögliche Verbesserungen in dem Anschluss hinweisen, und dass, wenn nur Beobachtungen von Ramsay und Young zur Verfügung stehen, die letzten Virialcoefficienten sehr unsicher werden.

Man sieht aus der Tabelle, dass die reducirten Virialcoefficienten für Ethyloxyd bis zu den niedrigsten Temperaturen sich den entsprechenden für Kohlensäure u. s. w. genügend anreihen. Wahrscheinlich ist in den Temperaturpolynomen noch ein fünftes Glied auf zu nehmen.

§ 4. Die zweite Frage, welche wir uns gestellt hatten, findet ihre Bedeutung besonders darin, dass die verschiedenen Substanzen, wie in Mitth. n°. 71 ausgeführt wurde, mechanisch nicht strenge gleichförmig sind. Die kleinen Unterschiede der reducirten Zustandsgleichungen der verschiedenen Körper werden sich abspiegeln in Unterschiede der gleichwerthigen Coefficienten in den reducirten Zustandspolynome. Hat man in der in Mitth. n°. 71 gefolgten Art eine allgemeine reducirte Zustandsgleichung durch — nach unseren jetzigen Kenntnissen — möglichst gutes Zusammenfügen verschiedener Beobachtungsgebiete bei verschiedenen Körpern gebildet, so werden die in dieser Weise gefundenen Temperaturcoefficienten der reducirten Virialcoefficienten mit den entsprechenden Coefficienten von keinem der einzelnen Körper vollständig übereinstimmen.

Ich habe diese Temperaturcoefficienten derartig abgeändert, dass sie innerhalb des Gebietes der an dem betreffenden Körper angestellten Beobachtungen dieselben innerhalb der Genauigkeitsgrenzen vollständig darstellen, und dass Uebereinstimmung der speziellen reducirten Virialcoefficienten mit jenen aus mehreren Stoffen abgeleiteten bei einer weit ausserhalb des Gebietes der Beobachtungen fallenden reducirten Temperatur erreicht wird. Die in dieser Weise gefundenen speziellen Coefficienten, welche also noch im grossen und ganzen den Charakter der allgemeinen reducirten Zustandsgleichung zeigen, sind vorläufig als die der speziellen reducirten Gleichung des betrachteten Stoffes zukommenden zu betrachten.

Für Kohlensäure möchte ich die nachfolgenden mit V. s. 1 bezeichneten für die Darstellung der Amagat'schen Beobachtungen geeignet achten.

Der Anschluss an der allgemeinen Zustandsgleichung ist bei der reducirten Temperatur 7.09 (Wasserstoff bei 0°) gelegt.

Reducirte Virialcoefficienten u

		t	10^3 𝔅	Abw.	10^{11} ℭ	Abw.
Wasserstoff . .	99°,25	9,67	+1354,1	—6,8	+608,9	+44,
„ . .	0	7,09	+875,2	0,0	+437,5	+ 0,
Stickstoff . . .	99,45	2,93	+ 83,2	+4,1	+184,1	—31,
Sauerstoff . . .	99,5	2,42	— 24,4	+3,7	+162,1	—24,
Stickstoff . . .	0	2,15	— 83,3	+2,4	+153,9	—17,
Sauerstoff . . .	0	1,77	—175,2	0,0	+149,4	— 5,
Kohlensäure .	198	1,548	—237,4	—1,6	+153,8	+ 3,
„ .	100	1,226	—351,4	—2,7	+180,5	+12,
„ .	40	1,028	—453,3	0,0	+223,7	+ 5,
„ .	35	1,012	—463,9	+0,5	+229,1	+ 3,
Ethyloxyd . .	198	1,009	[—466,1]	[+0,4]	[+230,6]	[+ 3
„ . .	195	1,003	—468,3	+2,7	+226,1	— 3
Kohlensäure .	32	1,002	—470,5	+0,8	+232,5	+ 2
Ethyloxyd . .	193,8	1,000	—469,1	+3,7	+224,2	— 7
Kohlensäure .	30	0,996	—474,9	+1,0	+234,9	+ 1,
Ethyloxyd . .	190	0,992	—472,8	+5,9	+222,3	—12
„ . .	185	0,981	—477,0	+9,6	+209,2	—31
Kohlensäure .	20	0,963	—498,5	+2,3	+247,6	— 2
Ethyloxyd . .	175	0,960	—495,2	+8,0	+215,1	—37,
Kohlensäure .	10	0,930	—524,3	+3,8	+262,4	— 8,
Ethyloxyd . .	150	0,906	—553,2	—3,4	+291,9	+ 3
Kohlensäure .	0	0,897	—552,8	+5,8	+279,5	—15,
Ethyloxyd . .	138	0,880	[—568,3]	[+7,1]	[+288,7]	[—21
„ . .	100	0,799	—674,1	0,0	+414,7	+15
„ . .	50	0,692	[—869,4]	[0,0]	+614,3	+ 8,
„ . .	0	0,585	[—1211,3]	[0,0]	+1011,3	— 1,

[1]) AM. von $p = 150$ bis $p = 1000$.
[2]) R. und Y. 1,6 52.
[3]) R. und Y. 5,6 52.
[4]) R. und Y. 5,5 51.
[5]) R. und Y. 4,8 55.
[6]) R. und Y. 4,7 53.

bweichungen von der Formel V. 2.

10^{18} 𝔇	Abw.	10^{25} 𝔈	Abw.	10^{32} 𝔉	Abw.	
+4195	—182	—12179	+ 81	+12813	+ 87	
+2963	0	— 7497	0	+ 7820	0	
+ 870	+113	— 607	— 62	+ 694	— 37	
+ 578	+ 78	+ 40	— 45	+ 95	— 22	
+ 420	+ 50	+ 320	— 30	— 143	— 13	
+ 183	0	+ 625	0	— 357	0	
+ 35	— 31	+ 729	+ 16	— 392	+ 6	
— 193	— 52	+ 762	+ 35	— 287	+ 6	
— 341	0	+ 699	0	— 136	0	
— 354	+ 9	+ 692	— 7	— 122	— 1	
— 359	+ 8	+ 678	— 11	— 116	+ 3	[1]
— 307	+ 69	[+ 686]	— 13	— 700	—587	[2]
— 361	+ 16	+ 687	— 12	— 114	— 1	
— 261	+119	+ 399	—301	[— 108]	[+ 3]	[3]
— 366	+ 21	+ 684	— 15	— 108	— 1	
— 294	+ 98	[+ 681]	[— 18]	— 650	—546	[4]
— 193	+215	+ 325	—375	[— 93]	[+ 7]	[5]
— 390	+ 46	+ 670	— 34	— 82	— 3	
— 261	+181	[+ 668]	[— 37]	— 540	—458	[6]
— 415	+ 79	+ 656	— 58	— 58	— 4	
— 484	+ 56	[+ 648]	[— 79]	[— 43]	[— 5]	[7]
— 439	+120	+ 644	— 88	— 37	[— 4]	
— 550	+ 45	+ 883	+137	— 225	—201	[8]
— 917	—100	+ 1266	+400	— 372	—352	[9]
—1307	— 16	+ 1490	+197	— 391	—183	[10]
—2116	+ 72	+ 2124	—331	— 564	+415	[11]

R. und Y.	von $p. =$ 4,4 bis $p =$	30.
Am.	150	1000.
Am. und R. und Y.	3,8	1000.
R und Y und Am.	1,12	3000.
R. und Y. und Am.	0,24	3100.

Reducirte Virialcoefficienten und Abweichungen von der Formel V. 2.

	t	f	10⁵ 𝔅	Abw.	10¹¹ ℭ	Abw.	10¹⁶ 𝔇	Abw.	10²⁵ 𝔈	Abw.	10[illegible] 𝔉	Abw.	
Wasserstoff	99°,25	9,67	+1354,1	—6,8	+608,9	+44,1	—1195	—182	—12179	+ 81	12813	57	
„	0	7,09	+875,2	0,0	+137,5	+ 0,0	+2963	0	— 7497	0	7826	0	
Stickstoff	99,15	2,93	+ 83,2	+1,1	+184,1	—31,7	— 870	+113	— 607	— 62	694	57	
Sauerstoff	99,5	2,42	— 24,4	+3,7	+162,1	—21,0	+ 578	+ 78	+ 40	15	[illegible]	22	
Stickstoff	0	2,15	— 83,3	+2,4	+153,9	—17,5	+ 120	+ 50	+ 320	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
Sauerstoff	0	1,77	—175,2	0,0	+149,4	— 5,0	+ 183	0	+ 625	0	[illegible]	0	
Kohlensäure	198	1,518	237,4	—1,6	+153,8	+ 3,5	+ 35	— 31	+ 729	6	[illegible]	0	
„	100	1,226	—351,4	—2,7	+180,5	+12,0	193	— 52	+ 762	[illegible]	[illegible]	6	
„	40	1,028	—453,3	0,0	+223,7	+ 5,0	— 311	0	+ 699	0	136	6	
„	35	1,012	—463,9	+0,5	+229,1	+ 3,[illegible]	— 354	+ 9	+ 692	7	[illegible]	[illegible]	
Ethyloxyd	198	1,009	[—466,1]	[+0,4]	[+230,6]	[+ 3,[illegible]	— 359	8	678	1	[illegible]	[illegible]	
„	195	1,003	—468,3	+2,7	+226,1	— 3,[illegible]	— 307	+ 69	[+ 686]	13	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Kohlensäure	32	1,002	—470,5	+0,8	+232,5	+ 2,[illegible]	361	+ 16	+ 687	2	11	1	
Ethyloxyd	193,8	1,000	—469,1	+3,7	+224,2	— 7,[illegible]	261	+119	+ 399	304	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Kohlensäure	30	0,996	—474,9	+1,0	+234,9	+ 1,[illegible]	— 366	+ 21	+ 684	15	108	1	
Ethyloxyd	190	0,992	—472,8	+5,9	+222,3	—12,[illegible]	— 294	+ 98	[+ 681]	18	650	516	[illegible]
„	185	0,981	—477,0	+9,6	+209,2	—31,1	— 193	+215	+ 325	375	93	7	
Kohlensäure	20	0,963	—498,5	+2,3	+247,6	— 2,9	— 390	+ 16	+ 670	31	82	[illegible]	
Ethyloxyd	175	0,960	—495,2	+8,0	+215,1	—37,2	— 261	+181	[+ 668]	37	410	158	
Kohlensäure	10	0,930	—521,3	+3,8	+262,4	— 8,6	— 415	+ 79	+ 656	58	58	1	
Ethyloxyd	150	0,906	—553,2	—3,4	+291,9	+ 3,7	— 481	+ 56	[+ 648]	79	13	5	[illegible]
Kohlensäure	0	0,897	—552,8	+5,8	+279,5	—15,9	— 439	+120	+ 644	88	37	1	
Ethyloxyd	138	0,880	[—568,3]	[+7,1]	[+288,7]	[—21,9]	— 550	+ 45	+ 883	137	225	201	
„	100	0,799	—671,1	0,0	+414,7	+15,0	— 917	—100	+ 1266	100	372	352	[illegible])
„	50	0,692	[—869,4]	[0,0]	+614,3	+ 8,6	—1307	— 16	+ 1490	197	391	183	10)
„	0	0,585	[—1211,3]	[0,0]	+1011,3	— 1,4	—2116	+ 72	+ 2124	331	564	115	11)

1) Am. von $p = 150$ bis $p = 1000$.
2) R. und Y. 1,6 52.
3) R. und Y. 5,6 52.
4) R. und Y. 5,5 51.
5) R. und Y. 4,8 55.
6) R. und Y. 4,7 53.

7) R. und Y. von $p = 4,4$ bis $p = 30$.
8) Am. 150 1000.
9) Am. und R. und Y. 3,8 1000.
10) R und Y und Am. 1,12 3000.
11) R. und Y. und Am. 0,24 3100.

Temperaturcoefficienten von reducirten Virialcoefficienten V. s. 1

	1	2	3	4
$10^{8}\mathfrak{b}^{(V.s.1)}$	+ 173,572	— 321,259	— 241,483	— 82,444
$10^{11}\mathfrak{c}^{(V.s.1)}$	+ 66,158	— 47,618	+ 111,174	+ 103,586
$10^{18}\mathfrak{d}^{(V.s.1)}$	+ 514,535	— 658,753	— 168,978	— 29,289
$10^{25}\mathfrak{e}^{(V.s.1)}$	—1868,73	+6412,51	—4683,84	+ 822,63
$10^{32}\mathfrak{f}^{(V.s.1)}$	+2122,55	+8318,86	+7748,57	—1642,40

Die Uebereinstimmung mit den Beobachtungen ist fast vollständig, wie aus der Tabelle S. 885 und 886 hervorgeht, in welcher die procentischen Abweichungen von Beobachtung und Rechnung für pv_A nach $\frac{1}{v_A}$ und t geordnet sind.

Das MAXWELL'sche Criterium stimmt in $\frac{1}{10000}$ der Einheiten von pv_A (mit den von AMAGAT angegebenen δ_v und δ_d, siehe Mitt. n° 71)

bei 0°	bis auf	+ 31
10°		+ 27
20°		+ 28
30°		+ 15

Insofern die Abweichungen, unzweifelhaft die Grenzen der Beobachtungsfehler in p und v_A überschreiten, können dieselben in drei Gruppen geordnet werden.

Die erste Gruppe umfasst die, welche bei den höchsten Druckwerthen auftreten, und in der Tabelle also am untern Ende der verticalen Colonnen stehen. Weil dies unabhängig von den Argumenten $1/v_A$ und t der Fall ist, legt es die Frage nahe, ob vielleicht die Messung der höchsten Drucke etwas zu wünschen übrig gelassen hat.

Beob.-Rechn. (V, s. 1) Kohlensäure (AM. Tabl. n°. 13 und 14).

$\frac{1}{v_A}$	0°	10°	20°	30°	32°	35°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	137°	198°	258°
50	+ 0,1	— 0,2	—0,1	—0,1	0,0	—0,1	—0,2	—0,1	—0,1	—0,1	—0,2	0,0	+0,1	—0,2	—0,1	—0,8
60		— 0,3	—0,2	—0,1	0,0	0,0	—0,1	—0,1	0,0	—0,1	—0,1	—0,1	0,0	—0,2	0,0	—0,8
70			0,0	—0,1	0,0	—0,1	—0,1	0,0	0,0	—0,1	—0,1	—0,1	+0,1	—0,2		—0,8
80			—0,2	0,0	0,0	0,0	—0,1	0,0	0,0		+0,1	0,0	+0,2	—0,2	+0,1	—0,7
90			—0,3	—0,1	0,0	0,0	—0,2	—0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	+0,2			
100				—0,2	—0,2	—0,1	—0,2	—0,1	0,0	—0,1	0,0	0,0	+0,2	—0,1	+0,2	—0,7
110				—0,3	—0,3	—0,1		—0,1	0,0	—0,1			+0,3		+0,3	—0,6
120				—0,4	—0,4		—0,4	—0,1	0.0	0,0					+0,3	—0,5
130					—0,4			—0,1	0,0	0,0			+0.2	—0,1	+0,4	—0,5
140					—0,4	—0,3			0,0							—0,4
150				—0,7	—0,3	—0,2	—0,5	—0,1	0,0	0,0					+0,6	—0,3
160					—0,2	—0,2	—0,2								+0,7	—0,3
170								0,0					+0,1		+0,7	
180					+0,1	+0,2								—0,2	+0,6	
190							+0,1					—0,3			+0,6	—0,3
200								0,0							+0,5	—0,3
210													0,0			—0,4
220					+1,4						—0,2					—0,4
230														—0,4	+0,4	—0,5
240													0,0			
250						+1,6			—0,4				0,0	—0,7	+0,2	
260							+0,6	—0,3		—0,6					+0,2	
270												—0,6		—0,4		
280					+2,9							—0,6	—0,1		+0,1	
290						+1,8										
300					+2,5	+1,6	+0,4				—0,3	—0,4		—0,6	0,0	
310				+2,8	+2,4	+1,2			—0,5	—0,4	—0,4	—0,5			0,0	

Beob.-Rechn. (V, s. 1) Kohlensäure (Am. Tabl. n° 13 und 14).

$\frac{1}{vA}$	0°	10°	20°	30°	32°	35°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	137°	198°	258°
320				+2,2	+2,0	+1,0	— 0,1	—1,0			—0,6	—0,7	—0,1		—0,1	
330				+1,4							—0,8	—0,8	—0,3	—0,9	—0,4	
340				+0,6		+0,2				—0,5	—1,2	—0,6	—0,4		—0,6	
350				+0,1			—1,5	—1,2	—1,0	—0,4	—1,5	—0,6	—0,4	—1,2	—0,8	
360				—0,8				—1,2	—0,7	—0,4	—1,0	—0,5	—0,4		—1,0	
370							—1,2	—1,3	—0,4	—0,2	—0,5		—0,4	—1,2	—0,9	
380								—1,4	—0,3	—0,1	—0,5	—0,8	—0,6	—1,2	—1,2	
390			—4,2*	—0,5				—1,2	—0,2	—0,1	—0,3		—0,6	—1,3	—1,2	
400							—1,3	—0,9	+0,1	0,0	—0,1	—0,3	—0,5	—1,4	—1,9	
410							—1,4	—1,3	+0,1	0,0	0,0	—0,4	—0,6	—1,5		
420			—4,7*	—3,0			—1,1	—1,5	—0,1	—0,1	+0,1	—0,5	—0,6	—1,5		
430		— 1,0	—5,8*	—3,8			—0.6	—0,8	+0,2	0,0	+0,2	—0,3	—0,4	—1,4		
440		— 3,3	—5,8*	—3,7			—0,4	—0,1	+0,7	+0,2	+0,3	—0,5	—0,3	—1,5		
450			—2,0*	—2,8			0,0	+0,2	+0,7	+0,5	+0,5	—0,2	—0,2	—1,6		
460		—18,4*	—2,1*	—0,1			+0,9	+0,5	+0,6	+0,6	+0.5	—0,1	—0,2			
470	—13,1*	— 9,3*	—2,6*	+1,2			+1,0	+0,6	+0,7	+0,8	+0,4	0,0	—0,1			
480	—18,1*	— 4,2*	—0,6	+1,0			+1,1	+0,4	+0,7	+0,5	+0,3	—0,1	—0,5			
490	—25,4*	— 3,5*	—0,3	+0,5			+1,0	+0,4	+0,3	+0,4	+0,1	—0,5	—0,8			
500	— 7,1*	— 1,9*	—0,1	+0,3			+0,6	0,0	+0,2	+0,6	0,0	—0,7	—1,5			
510	— 4,4*	— 1,8	—0,2	+0,6			+0,3	+0,1	+0,6	+0,4	—0,5	—1,9				
520	— 2,0*	— 0,8	+0,6	+0,3			+0,6	—0,2	+0,6	—0,3	—2,0					
530	+ 0,9	+ 0,2	+0,8	+0,5			+0,7	+0,9	+0,5	—2,1						
540	+ 1,1	+ 0,1	+0,7	+0,2			+1,1	—0,2	—2,2							
550	+ 2,1	+ 0,1	—0,1	+1,3			0,0	—1,5								
560	+ 1,6	— 0,5	+1,0	0,0			—1,9									
570	+ 1,5	+ 0,6	—0,1	—2,3												
580	+ 1,5	— 0,3	—2,2													
590	+ 0,8	— 2,1														
600	+ 0,2															

Die zweite Gruppe jener Abweichungen enthält die mit einem * gezeichneten. Dieselben gehören zu dem Beobachtungsgebiet in der Nähe des Gleichgewichtes der Flüssigkeit mit ihrem Dampfe. Den beträchtlichen procentischen Abweichungen in $p v_A$ entsprechen in diesem Falle, wie in Mitth. 71 § 6 hervorgehoben, viel (ungefähr zehn Mal) kleinere Aenderungen in der wirklich beobachteten Grösse v_A. So ist z.B. die procentische Abweichung Δv_A, Beobachtung—Rechnung, in v_A für Kohlensäure bei

	0°		10°		20°	
p	$\frac{1}{v_A}$	Δv_A in %	$\frac{1}{v_A}$	Δv_A in %	$\frac{1}{v_A}$	Δv_A in %
35	466,7	—0,4				
37	468,3	—0,5				
45			428,6	—0,8		
50	476,2	—0,7	436,7	—0,1		
57					385,1	+1,3
60					394,7	+0,1
75	490,2	—1,4	460,1	—1,6	416,7	—0,9
100	495,0	—0,6	469,5	—0,9	437,6	—1,1
125	502,0	—0,4	477,1	—0,4	448,8	—0,3
150	508,5	—0,4	485,4	—0,3	460,1	—0,3
175	513,9	—0,2	493,0	—0,4	469,8	—0,3
200	519,5	—0,2				

Eine weitere Untersuchung der kleinen Abweichungen, welche auch in dieser Weise berechnet ausserhalb der Fehlergrenzen fallen, kann keine Bedeutung haben, wenn man nicht auf die ursprünglichen Beobachtungen Amagat's zurückgeht. Denn, da die Amagat'sche Zahlen durch graphische Ausgleichung erhalten sind, und letztere an den Grenzen des Beobachtungsgebietes nicht ohne Willkür geschehen kann, ist es fraglich ob die Abweichungen der Zustandsgleichung oder der Amagat'schen Ausgleichung zuzuschreiben sind.

Die dritte Gruppe der Abweichungen betrifft die Zustände in der unmittelbaren Nähe des kritischen Punktes. Hier liegt eine wesentliche Abweichung vor, die ich in einer besonderen Mittheilung besprechen werde.

Abgesehen davon stellt die Zustandsgleichung V. *s*. 1 aber wie wir gesehen haben, das Verhalten der Kohlensäure nach den AMAGAT'schen Beobachtungen wohl vollständig dar.

§ 5. Fassen wir das Ergebniss unserer zweierlei Untersuchungen zusammen, so ergiebt sich die Möglichkeit mit sechs Virialcoefficienten, von denen der erste dem BOYLE-GAY LUSSAC-AVOGADRO'schen Gesetz entnommen ist, der zweite und der dritte einer theoretischen Behandlung — vielleicht mit Benutzung der neuesten von VAN DER WAALS erfundenen Methode — wohl nicht mehr unzugänglich sind, die Isothermen für das ganze Gebiet des flüssigen sowie des gasförmigen Zustandes empirisch genau darzustellen. Mit einem viergliedrigen Temperaturpolynom für die Virialcoefficienten wurde bei einer einzelnen Substanz ein vollständiger Anschluss über ein ausgedehntes Gebiet von reducirter Temperatur erreicht, und es ist wahrscheinlich, dass mit fünf Gliedern der Anschluss über das ganze Gebiet der Existenzfähigkeit eines Stoffes als Gas oder Flüssigkeit ausgedehnt werden kann.

Auf den ersten Blick möchte 25 eine zu grosse Zahl von Coefficienten für die Zustandgleichung scheinen. In der That ist sie das nicht. Denn zuerst entsprechen dieselben dem Beobachtungsgebiet nicht nur eines einzelnen sondern mehrerer sehr verschiedener Stoffe, und hat sich auch bei den theoretischen Untersuchungen die Nothwendigkeit ergeben, in die Zustandsgleichung immer mehr Quasiconstanten einzuführen, die doch wohl in weiterem Bereich als Temperaturfunctionen aufzufassen sind. Und dann muss die Zahl der Coefficienten in der Zustandsgleichung genügen, um auch alle empirischen Formeln für Ausdehnungscoefficienten, latenten Wärmen, Dampfspannungen u. s. w. und, wenn man die spezifische Wärme im verdünnten Gaszustand als gegebene Temperaturfunction hinzunimmt, auch die empirischen Formeln für die verschiedenen spezifischen Wärmen u. s. w. ersetzen zu können. Denn die Constanten in diesen empirischen Formeln sind ja aus den Coefficienten der Zustandsgleichung zu berechnen.

Eine rationelle Zusammenfassung aber von empirischen Einzelformeln, wie sie hier bezweckt ist, wird bei dem Wachsen des Beobachtungsmaterials — auch zur kritischen Sichtung desselben — in der experimentellen Physik mehr und mehr nothwendig.

ERRATA.

Page 16, form. (33) au lieu de $-g$ lisez $-g\rho$.

„ 400, sqq. lisez au § 6 toujours lentilles hyperchromatiques au lieu de hyperachromatiques.

„ 488, ligne 19. au lieu de $(SO_4; MgK_2 . 4\,H_2O$ lisez $MgK_2\,(SO_4)_2 . 4\,H_2O$.

„	502, formule (21),	*au lieu de*	π'	*lisez*	ω'
„	„ , „ (26),	„ „ „	ω'	„	ω
„	503, ligne 8 en remontant,	„ „ „	σ_0	„	σ_0'
„	507, „ 8,	„ „ „	$(m'-dm)$	„	$(m'+dm)$
„	„ , formule (46),	„ „ „	$\frac{\sigma_0}{2k'}$	„	$\frac{\sigma_0'}{2k'}$
„	508, „ (51),	„ „ „	ζ'	„	σ'
„	509, ligne 7,	„ „ „	σ_0	„	σ_0'
„	„ , formule (57),	„ „ „	$\frac{\sigma_0'}{k}$	„	$\frac{\sigma_0'}{k'}$
„	511, ligne 4 en remontant	„ „ „	$\frac{\sigma_0'}{k}$	„	$\frac{\sigma_0'}{k'}$
„	515, formule (95),	„ „ „	$\frac{\sigma_0}{k'}$	„	$\frac{\sigma_0}{k}$
„	521, ligne 8 en remontant,	„ „ „	$F(q_1\,\theta)$	„	$F(q_1\,\pi)$
„	525, ligne 1,	„ „ „	$m'\frac{\partial\sigma_0}{\partial\vartheta}$	„	$m'\frac{\partial\sigma_0'}{\partial\vartheta}$
„	534, formule (200),	„ „ „	$m\sigma_0'$	„	$m'\sigma_0'$
„	535, „ (206),	„ „ „	v''	„	v'
„	543, „ (248),	„ „ „	μ	„	H
„	„ , ligne 2 en remontant,	„ „ „	p_1	„	p_0
„	544, „ 2 „ „	„ „ „	σ	„	σ'
„	862, „ 2 „ „	„ „ „	ersten	„	zweiten
„	863, „ 16 „ „	„ „ „	anerkannt	„	angenommen
„	864, „ 10	„ „ „	Volumen	„	Druck
„	„ „ „	„ „ „	Druck	„	Volumen
„	866, „ 1 „ „	„ „ „	200 km.	„	500 km.
„	868, „ 9	*lisez:* denselben als Centralkörper zurück			
„	„ „ 9 en remontant,	*au lieu de*	zu den	*lisez*	an die
„	872, „ 13	„ „ „	STARCK	„	STARK
„	873, „ 5	„ „ „	Auftreten	„	das Auftreten

Williams

CONDITIONS DE L'ABONNEMENT.

Les **Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles** paraissent à des époques indéterminées, en livraisons de 6 à 12 feuilles d'impression, avec un nombre illimité de planches coloriées et noires.

Trente feuilles forment un volume.

Avec la dernière livraison de chaque volume les souscripteurs reçoivent gratis une table des matières, un titre général et une couverture.

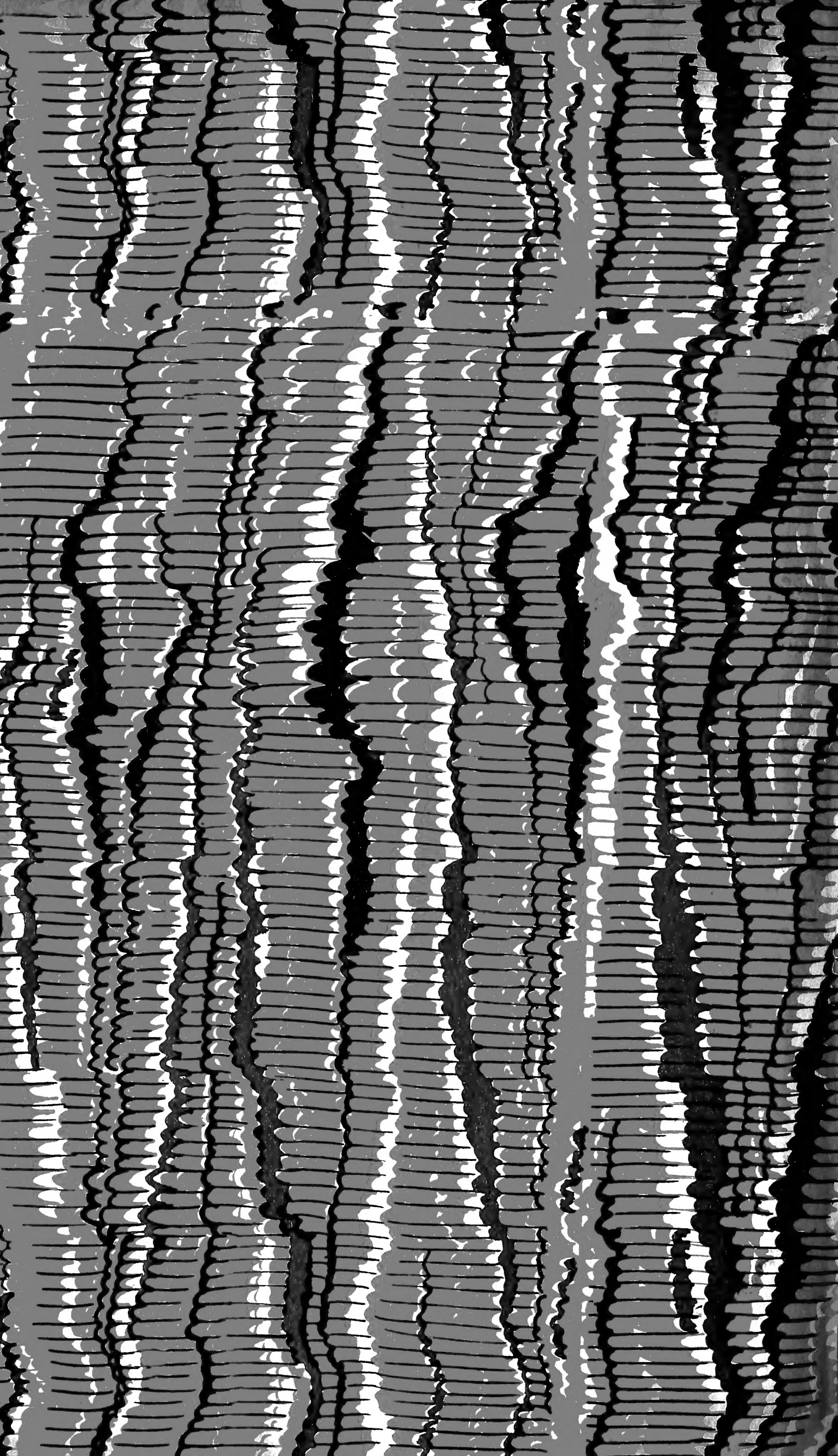
Les abonnements engagent à un volume seulement. Les livraisons ne se vendent pas séparément.

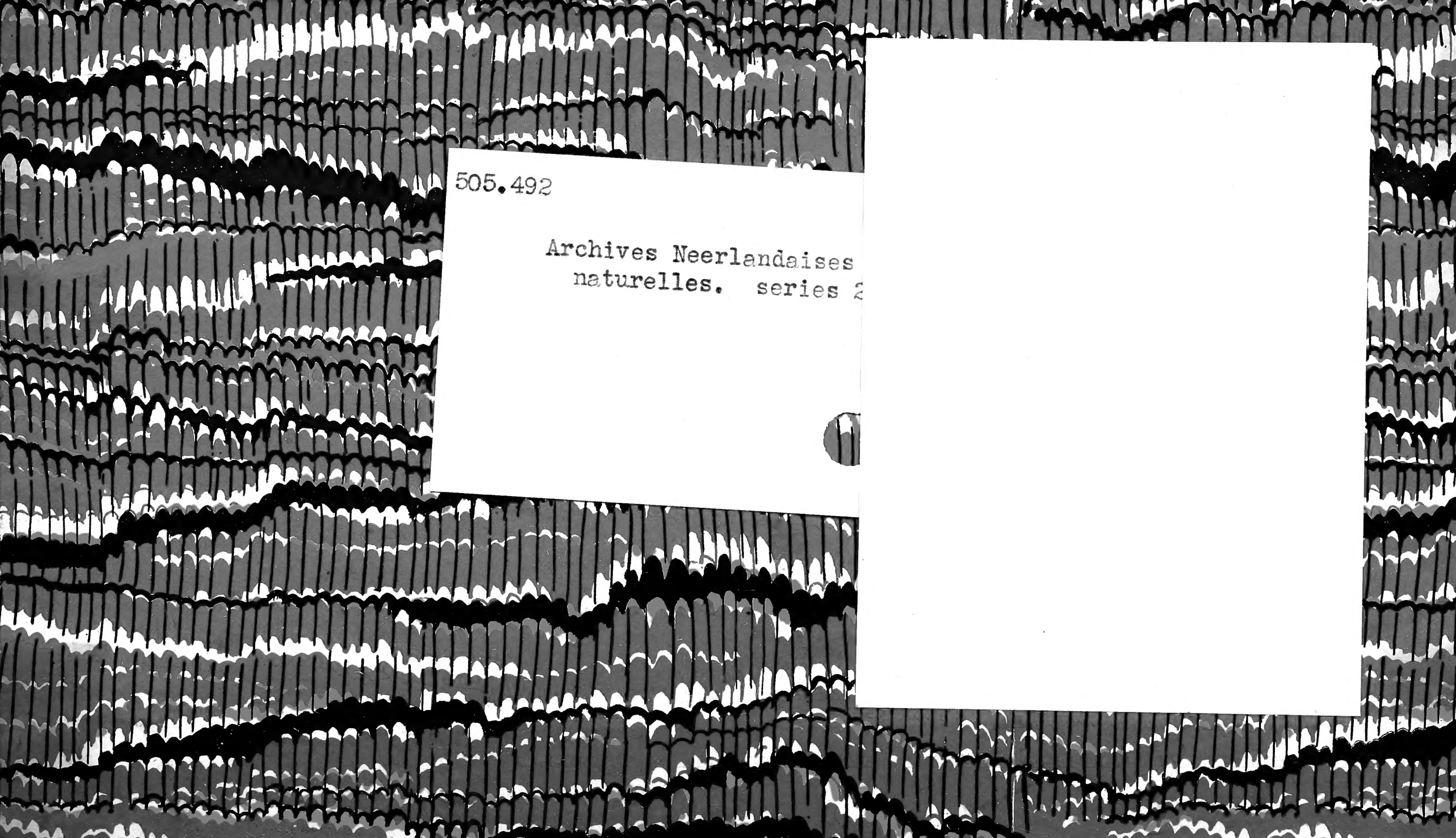
Le prix du volume, avec les planches, est fixé à *fl.* 6.—.

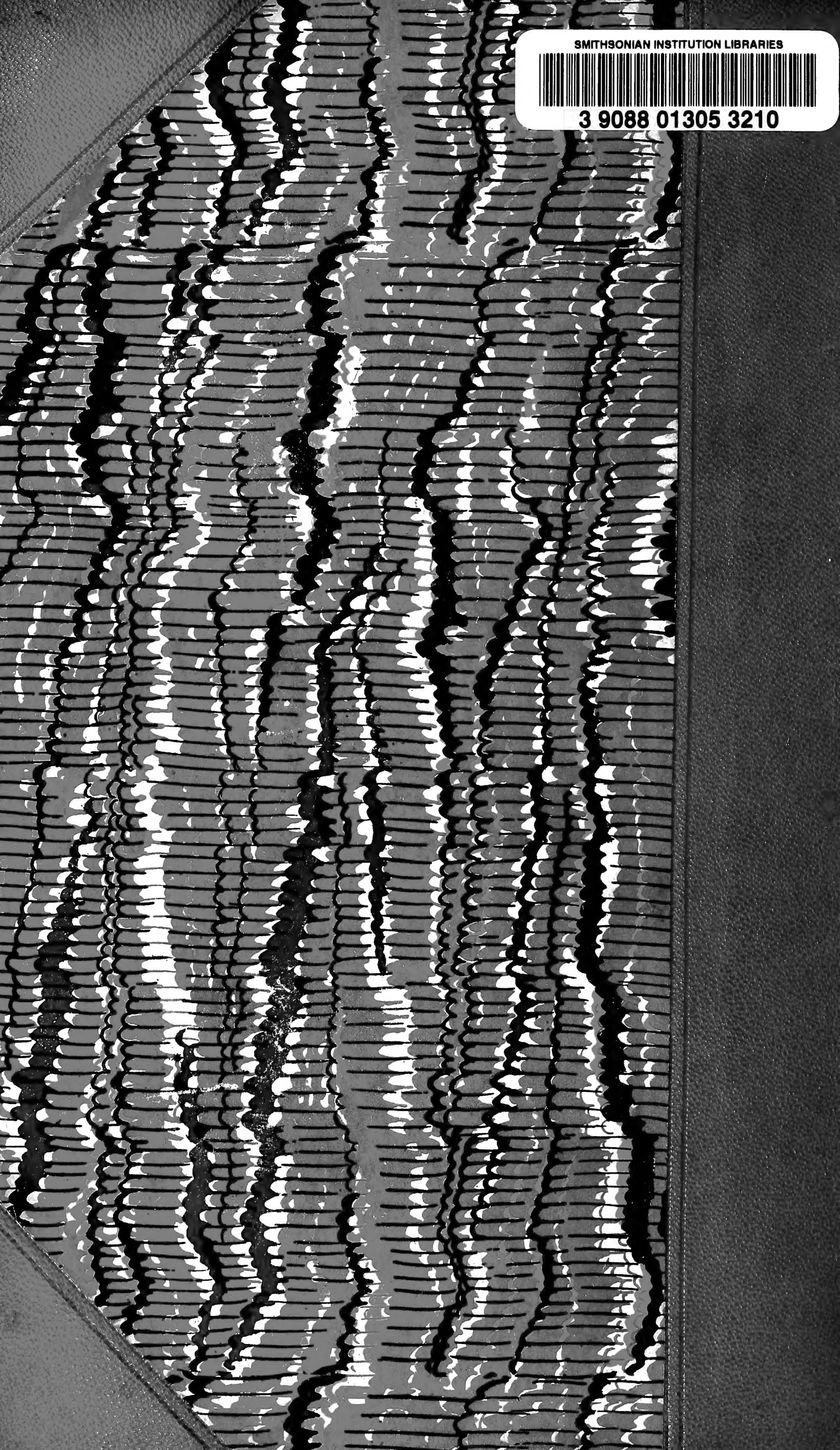
On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'étranger.

Un certain nombre de collections de la première Série (Tomes I à XXX, années 1866—1896) sont mises à la disposition des Savants, Bibliothèques ou Etablissements publics au prix de 120 florins (250 francs, 200 Reichsmark). S'adresser directement au Secrétaire de la Société hollandaise des Sciences à Harlem.

HARLEM — IMPRIMERIE DE JOH. ENSCHEDÉ ET FILS.






SMITHSONIAN INSTITUTION LIBRARIES
3 9088 01305 3210